

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II

Scuola di Dottorato in Ingegneria Industriale



Dottorato di Ricerca in
Ingegneria dei Materiali e delle Strutture

XXIV CICLO

Nuove tecnologie e materiali per la realizzazione di dispositivi elettronici organici

Dottorando:
Teresa Napolitano

Tutor:
Prof. G.Mensitieri

Co-Tutor:
Dott. A. Borriello

Coordinatore:
Prof. G.Mensitieri

ANNO ACCADEMICO 2012/2013

Indice

1 Introduzione

1.1 Introduzione	1
1.2 Dispositivi elettronici a base di materiali organici	5
1.2.1 Memorie non volatili organiche	5
1.2.2 Dispositivi a due elettrodi polimerici	7
1.2.2.1 Polistirene	8
1.2.2.2 Polimetilmetacrilato	12
1.2.3 Copolimeri a blocchi	14

2 Materiali e Metodi

2.1 Materiali	21
2.2 Preparazione dei film polimerici	22
2.2.1 Scelta del solvente	23
2.3 Sintesi delle nanoparticelle d'oro	24
2.3.1 Procedura sperimentale	25

3 Studio delle proprietà Chimico-fisiche

3.1 Analisi Termica	27
3.1.1 Analisi calorimetrica a scansione differenziale	27
3.1.2 Analisi termo gravimetrica	30

3.2 Valutazione dello spessore e della rugosità dei film	31
3.3 Caratterizzazione nanoparticelle d'oro	34
3.3.1 Analisi spettroscopica UV-Visibile	34
3.3.2 Analisi strutturale TEM	35
3.3.2.1 Preparazione campioni per analisi TEM	35
3.4 Caratterizzazione film di PS-b-PMMA	36
3.4.1 Analisi TEM	36
3.4.1.1 Preparazione campioni per analisi TEM	36
4 Realizzazione del dispositivo	
4.1 Orientamento dei film di PS-b-PMMA	38
4.2 Preparazione dei film di PS-b-PMMA con NT-AuNPs	43
4.3 Deposizione degli elettrodi	45
5 Caratterizzazione elettrica	
5.1 Caratteristica I-V dei dispositivi di memoria	47
5.2 Caratterizzazione dispositivi planari	51
5.3 Conclusioni	53
BIBLIOGRAFIA	54

Obiettivi della Tesi di Dottorato

Questa tesi di dottorato si rivolge allo studio e sviluppo di dispositivi di memoria non volatili (NVM), cioè memorie capaci di mantenere il dato immagazzinato anche se il dispositivo non è alimentato, utilizzando processi a basso costo avvalendosi di materiali polimerici, depositati in forma di film sottile su substrati di vetro.

Obiettivo della presente attività di ricerca è stato quello, quindi, di rendere disponibili materiali polimerici per la realizzazione di memorie che, grazie alla presenza di molecole organiche (antracene) o nanocompositi (nanoparticelle di oro passivate) nella matrice macromolecolare, esibiscano un comportamento “bistabile”, ossia un fenomeno di tipo isterico indotto elettricamente e tale da rimanere inalterato nel tempo pur soggetto ad un elevato numero di cicli di lettura e scrittura.

Fulcro dell’attività di ricerca è stato la realizzazione di matrici nanostrutturate ottenute mediante l’ausilio di copolimeri a blocchi capaci di dar vita ad un pattern ordinato di cilindri paralleli in grado di ospitare nano particelle, da utilizzare come strato attivo nei dispositivi. Le prestazioni attese di tali dispositivi mirano a realizzare celle di memoria a due elettrodi funzionanti da immagazzinamento dati (data storage).

L’attività svolta nel corso del dottorato, e di seguito illustrata, ha riguardato la sintesi di nanoparticelle di oro passivate con naftalentiolo, la messa a punto del copolimero a blocchi commerciale polistirene-b-polimetilmetacrilato (PS-b-PMMA) e la realizzazione del dispositivo di memoria.

I materiali sono stati scelti sulla base della ricerca dello stato dell’arte concernente la realizzazione di dispositivi elettronici basati sull’utilizzo, come strato attivo, di materiali organici come polimeri e

copolimeri a blocchi caricati con nano particelle, al fine di fabbricare prototipi di dispositivi elettronici low-cost con elevata capacità di scaling.

CAPITOLO 1

Introduzione

1.1 Introduzione

L'importanza che l'elettronica si è ritagliata nel mondo d'oggi e la profondità con cui è penetrata nel tessuto sociale ed economico, evidenziano il suo ruolo fondamentale ed insostituibile. Il suo sviluppo tecnologico l'ha resa, nel corso degli anni, accessibile a un sempre più vasto numero di utenti, investendo molteplici attività della vita moderna. La chiave di questo successo può essere individuata nell'evoluzione della microelettronica.

Nell'ultimo ventennio lo sviluppo di applicazioni elettroniche sempre più diffuse e pervasive ha portato grandi cambiamenti in ogni campo della vita quotidiana grazie ad un'enorme sforzo nella ricerca di soluzioni elettroniche che prevedevano una diminuzione delle dimensioni fisiche dei dispositivi e dei consumi di potenza.

Un aspetto significativo di questa innovazione riguarda il fatto che la riduzione delle dimensioni dei dispositivi elettronici è abbinata ad un miglioramento delle prestazioni e delle capacità di immagazzinare dati. Nell'ambito dei calcolatori, le statistiche dicono che in media si è assistito ad un aumento delle prestazioni di circa 1.58 volte l'anno.

All'aumento delle prestazioni in termini di velocità di elaborazione dei dati è corrisposto un pari sviluppo in termini di prestazioni dei dispositivi di memorizzazione.

Più precisamente queste prestazioni sono di solito caratterizzate dai seguenti parametri:

- *Capacità*: rappresenta la quantità di bit che una memoria può contenere;
- *Tempo di accesso*: il tempo che intercorre tra l'applicazione del comando di lettura e la disponibilità dei dati validi in uscita;
- *Tempo di ciclo di lettura/scrittura*: il tempo intercorrente tra l'inizio e la fine di un ciclo di lettura/scrittura;
- *Consumo*: l'energia assorbita dal sistema nelle normali condizioni di funzionamento. Per alcuni integrati viene fornito anche il consumo in condizione di stand by;

- *Volatilità*: la caratteristica secondo la quale, al cessare della tensione di alimentazione, le memorie perdono il loro contenuto informativo;
- *Rapporto ON/OFF*: il rapporto tra l'intensità di corrente che attraversa l'apparecchiatura nello stato ON e nello stato OFF.

Gran parte dei dispositivi di memorizzazione è oggi basato sulla tecnologia a semiconduttori, attualmente il semiconduttore maggiormente utilizzato è il silicio.

I dispositivi di memorizzazione si possono classificare in diversi modi; in base alla caratteristica di volatilità vengono suddivisi in memorie volatili e non volatili. Le memorie volatili, come le RWM (Read-Write Memory) sono in grado di mantenere l'informazione fino a quando viene tolta l'alimentazione. A questa tipologia di memorie appartengono le SRAM (Static Random Access Memory) e le DRAM (Dynamic Random Access Memory).

Le memorie non volatili (NVM) sono invece capaci di mantenere il dato immagazzinato anche se il dispositivo non è alimentato. Tra queste memorie possiamo citare le ROM (Read-Only Memory). Come si evince dall'acronimo le ROM possono essere solo lette, perché vengono programmate un'unica volta al momento della fabbricazione.

Altri tipi di memorie non volatili sono le memorie ferroelettriche, le EPROM (Electrically Programmable Read Only Memory), le EEPROM (Erasable Electrically Programmable Read Only Memory) e le FLASH (la terminologia FLASH nasce dall'incredibile guadagno in velocità introdotto con questo tipo di memorie. Esse infatti permettono, diversamente dalle tecnologie precedenti, il salvataggio o la cancellazione di grandi blocchi di dati in un unico step). Nella Fig. 1.1 è riportato uno schema riassuntivo dei vari tipi di memorie a semiconduttore.

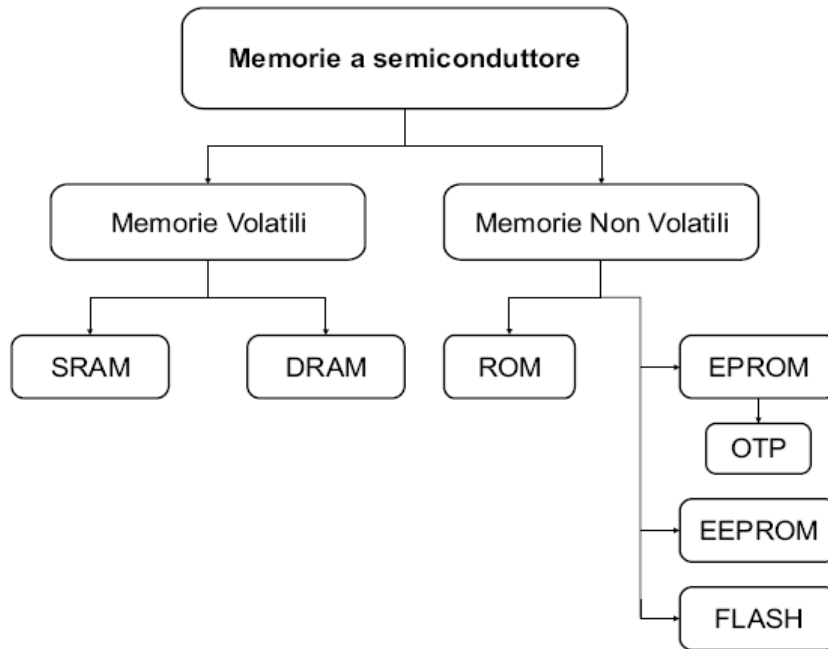


Fig. 1.1 Caratteristiche delle memorie.

Le memorie devono riuscire a conciliare due proprietà fondamentali: la “ritenzione” del dato per il tempo più lungo possibile e la capacità di alterare il dato stesso, cioè di riscriverlo all’occorrenza.

Le memorie ROM ad esempio, sono caratterizzate dall’aver tempi di ritenzione pressoché illimitati, però presentano il difetto di non permettere di alterare il dato immagazzinato al loro interno.

All’antipodo ci sono le SRAM, nelle quali il dato può essere riscritto (alterato) in modo estremamente rapido, ma che, appartenendo alle memorie volatili, hanno tempi di ritenzione virtualmente nulli.

Le memorie EPROM possono essere cancellate solo rimuovendole dal resto del circuito ed esponendole a radiazione ultravioletta; questo, in termini di praticità è un enorme difetto. La cancellazione effettuata simultaneamente per l’intero chip necessita della presenza di una finestra di quarzo nel package: l’esposizione può durare svariati minuti, in funzione della intensità della sorgente UV. L’affidabilità di una memoria EPROM, in seguito ai danni reticolari provocati dalla radiazione UV, è tipicamente limitata.

Nelle EEPROM, invece, è possibile scrivere e cancellare in modo selettivo un singolo byte ma queste memorie sono relegate ad usi di nicchia.

Le memorie FLASH coniugano una discreta facilità di alterazione dei dati immagazzinati con tempi di ritenzione soddisfacenti; esse rappresentano quindi un buon compromesso nel tentativo di soddisfare le caratteristiche sopra citate.

Negli ultimi anni i materiali organici hanno suscitato grande interesse nella progettazione di apparecchiature elettroniche meccanicamente flessibili, diodi organici ad emissione di luce (LED), transistori organici (organic transistors), celle solari organiche (organic solar cells) ecc. e hanno suscitato notevole interesse anche nel campo della tecnologia informatica in quanto, se opportunamente assemblati con altri componenti, permettono l'immagazzinamento di dati e quindi fungono da memorie.

L'uso di questi nuovi materiali in sostituzione dei classici materiali inorganici (silicio drogato) offre una serie di vantaggi quali l'ottenimento di apparecchiature flessibili e leggere, caratterizzate da un'area attiva di dimensioni nanometriche, attraverso processi di produzione semplice e a buon mercato.

Nell'ambito del presente progetto di tesi si prevede di realizzare attraverso processi a basso costo memorie per applicazioni ad elevato potenziale di mercato, avvalendosi di materiali polimerici, depositati in forma di film sottile su substrati di vetro, secondo le caratteristiche e i principi di funzionamento che saranno descritti in seguito.

Obiettivo della presente attività di ricerca è quello di studiare e rendere disponibili materiali polimerici per la realizzazione di memorie che, grazie alla presenza di nanoparticelle (nanoparticelle di oro passivate) nella matrice macromolecolare, esibiscano un comportamento "bistabile", ossia un fenomeno di tipo isterico indotto elettricamente e tale da rimanere inalterato nel tempo (non volatilità) pur soggetto ad un elevato numero di cicli di lettura e scrittura (ciclicità).

Fulcro dell'attività di ricerca è lo sviluppo di matrici nanostrutturate ottenute mediante l'ausilio di copolimeri a blocchi capaci di dar vita ad un pattern ordinato di cilindri paralleli in grado di sequestrare selettivamente le nano particelle al loro interno. Le prestazioni attese da tali dispositivi mirano a realizzare celle di memoria a due elettrodi, con un'elevata densità, funzionanti da immagazzinamento dati, data storage, con elevata capacità di scaling.

1.2 Dispositivi elettronici a base di materiali organici

1.2.1 Memorie non volatili organiche

Come noto le memorie non volatili (NVM), che permettono cioè di conservare i dati memorizzati anche in assenza di alimentazione, sono oggi diffuse in molti campi dell'elettronica. Tali dispositivi, attualmente, sono realizzati su substrati di silicio con tecnologie molto avanzate e fortemente consolidate soprattutto dal punto di vista dell'affidabilità e per le piccole dimensioni raggiunte: ad oggi la sfida tecnologica è realizzare memorie con una tecnologia da 65 nm e oltre.

L'architettura delle celle generalmente impiega come elemento di memoria una *floating gate* disposta al di sotto di un elettrodo di gate di controllo; il funzionamento del dispositivo è legato proprio all'accoppiamento di due gate, separate da dielettrico e sovrapposte sul canale tra source e drain (Fig. 1.2) . Il dato da immagazzinare costituisce fisicamente la carica che viene accumulata nella *floating gate*.

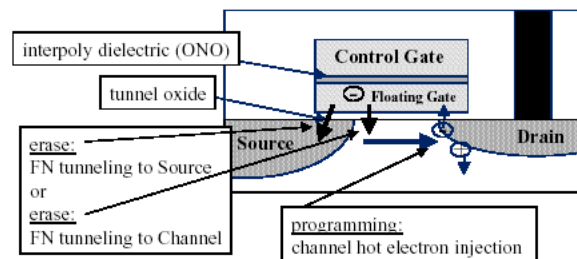


Fig. 1.2 Architettura di una cella convenzionale.

La forte crescita del mercato delle NVM spinge verso lo sviluppo di memorie alternative caratterizzate da materiali e strutture diverse, nell'ottica di migliorare la capacità di integrazione, compatibilmente con i costi, e di migliorare le prestazioni in termini di velocità di lettura e scrittura, durata, e voltaggi applicati in fase di lettura e scrittura [1].

Allo stato attuale esistono in studio diverse alternative di NVM come rappresentato schematicamente sotto, Fig. 1.3.

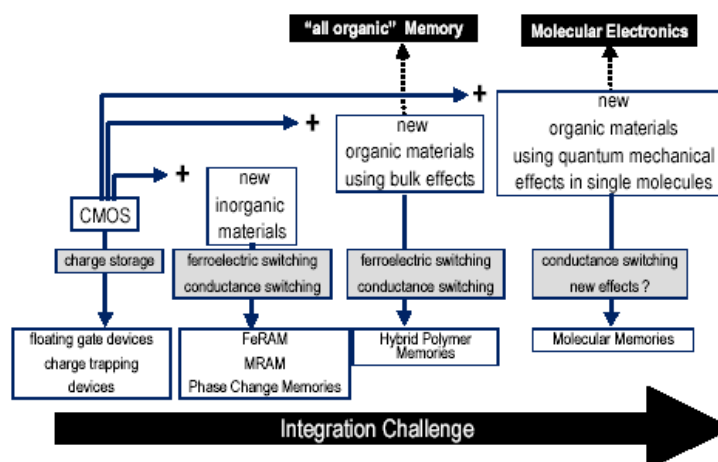


Fig. 1.3 Dalle memorie non volatili tradizionali a quelle innovative.

Tra le memorie non volatili innovative, quelle che sembrano essere le più promettenti, in termini di possibilità d'integrazione, sono le memorie organiche, che utilizzano come materiale attivo polimeri, ed in particolare le memorie totalmente organiche (che utilizzano cioè solamente materiali organici) e le memorie ibride (che utilizzano cioè materiali tradizionali, ad esempio metallici, in combinazione con materiali organici). Le memorie organiche sono, infatti, potenzialmente suscettibili di uno scaling fino alla singola molecola e permettono quindi di raggiungere dimensioni estremamente compatte.

Queste celle di memoria possono, infatti, essere organizzate secondo strutture particolarmente semplici ad incrocio (*cross-point*) come indicato nella Fig. 1.4a o eventualmente secondo stack verticali, Fig. 1.4b, aumentando, in questo modo, ancor di più la densità delle celle. Inoltre, le memorie organiche sono le uniche suscettibili di uno *scaling* fino alla singola molecola e quindi quelle potenzialmente più compatte.

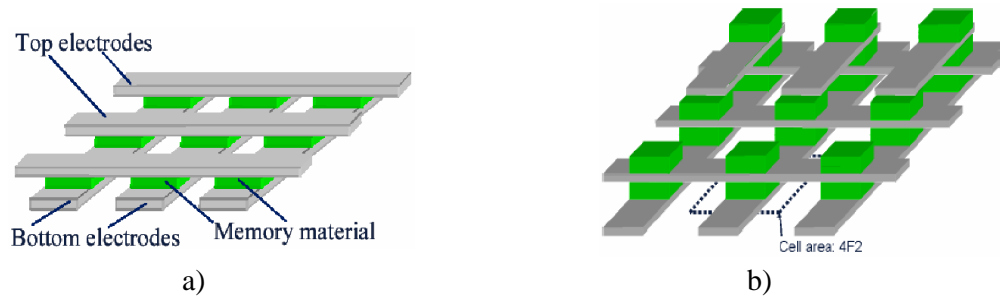


Fig. 1.4 Array di celle cross-point semplici (a), multilayer (b).

Il materiale organico è disposto tra due elettrodi di materiale metallico o anche organico secondo una semplice struttura ad incrocio.

Nell'ambito delle memorie organiche esistono due diverse tipologie di funzionamento, quella a comportamento ferroelettrico e quella a *switching* resistivo descritte sopra.

Tra le due diverse tipologie, quelle effettivamente più vantaggiose in termini di compattezza sono le memorie a comportamento resistivo, in quanto, nel caso delle ferroelettriche si richiederebbe, per ciascuna cella, anche un transistor di supporto per evitare che in fase di lettura il dato possa essere perso.

1.2.2 Dispositivi a due elettrodi polimerici

Un dispositivo a due elettrodi può essere realizzato semplicemente in una struttura a sandwich costituita da un elettrodo inferiore (Al, Ag, Au, ecc.), depositato per evaporazione o per sputter su un substrato di vetro o plastico, da un film sottile di materiale polimerico, depositato per spin-coating e da un elettrodo superiore realizzato per evaporazione come schematizzato in Fig. 1.5

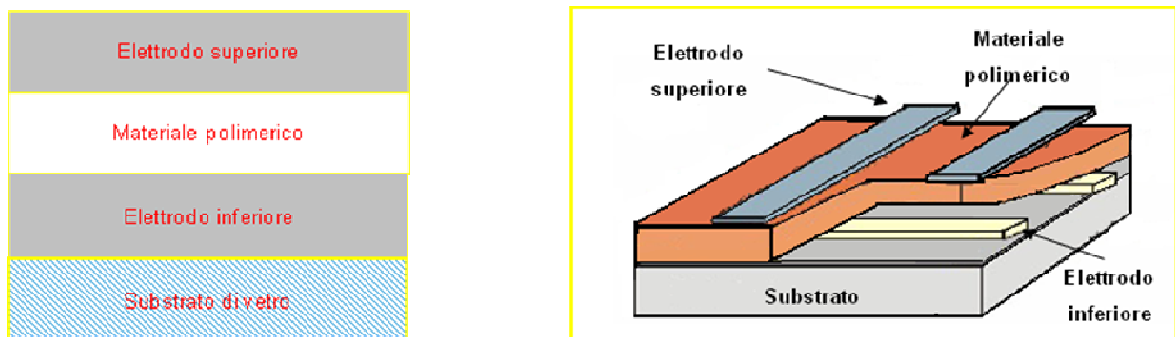


Fig. 1.5 Rappresentazione schematica di un dispositivo a due elettrodi.

Un dispositivo di questo tipo, che impieghi un opportuno materiale polimerico, può funzionare da elemento di data storage quando ad esso venga applicato un opportuno campo elettrico, capace di indurre la formazione di cammini conduttivi, cambiamenti conformazionali, di attivare un fenomeno di trasferimento di carica o altro. Di seguito sono riportati alcuni esempi di materiali polimerici, le loro strutture caratteristiche e i principi di funzionamento di dispositivi di memoria non volatile che li impiegano come materiali attivi.

1.2.2.1 Polistirene

Il comportamento di film di polistirene atattico tra due elettrodi metallici (Al, Au, etc.) come Non Volatile Memory era stato già studiato nel 1976 da Carchano e collaboratori [2]. Le caratteristiche I-V mostrano una transizione da uno stato di alta resistenza (108 Ohms) a uno di bassa resistenza (10 Ohms) e la transizione inversa dopo l'applicazione di una opportuna differenza di potenziale. Secondo gli autori la transizione tra i due stati, "switch" era dovuta alla formazione di filamenti conduttivi, costituiti da atomi di carbonio ($C=C$), nel polimero tra gli elettrodi.

Le più recenti ricerche circa i polimeri riguardano l'uso di film di polistirene come matrici contenenti nanocluster metallici. Yang Yang et al. [3][4][5] hanno studiato il funzionamento di dispositivi ottenuti depositando un film organico tra due elettrodi di Al (Fig. 1.6).

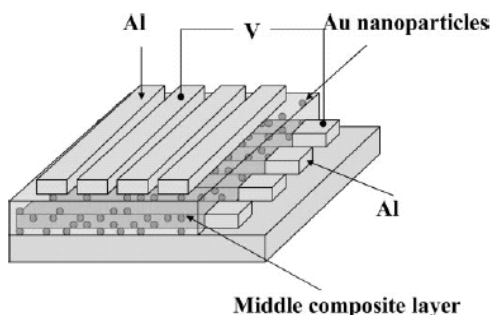


Fig. 1.6 Struttura del dispositivo di memoria.

Il film organico è realizzato depositando per spin-coating una soluzione di nanoparticelle di Au passivate con 1-dodecantiolo (Au-DT NPs, diametro 1.6 ± 4.4

nm), 8-hydroxyquinoline (8HQ) e polistirene da 1,2-diclorobenzene [3]. In Fig. 1.7 sono riportate le strutture chimiche dei materiali utilizzati.

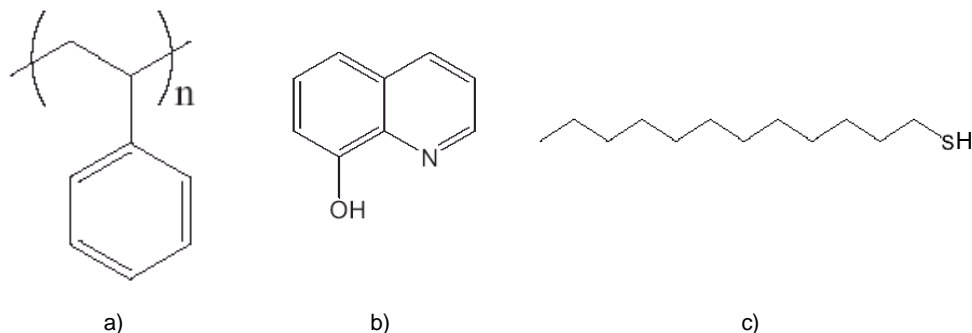


Fig. 1.7 Strutture chimiche del a) polistirene atattico, b) 8-hydroxyquinoline, c) 1-dodecantiolo.

L'elettrodo inferiore e quello superiore sono evaporati termicamente, mentre lo strato attivo è depositato da una soluzione di 0.4 wt% Au-DT NPs, 0.4 wt% 8HQ e 1.2 wt% PS in 1,2-diclorobenzene. Applicando un opportuno campo elettrico, il dispositivo subisce una transizione tra due stati conduttivi e può essere scritto, letto e cancellato ripetutamente (vedi Fig. 1.8).

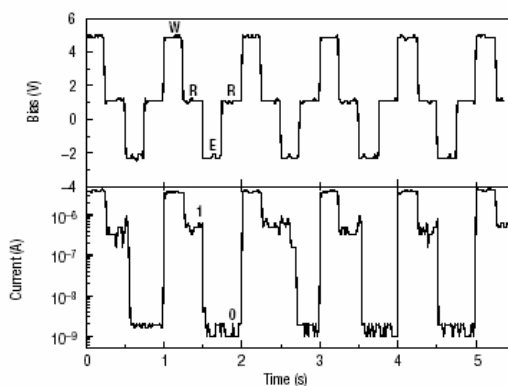


Fig. 1.8 Cicli scrittura - lettura - cancellazione di un dispositivo Al/Au-DT+8HQ+PS/Al.

La presenza di due differenti stati conduttivi suggerisce un cambiamento nella distribuzione degli elettroni del dispositivo per effetto del campo elettrico. Le molecole di 8HQ e le nanoparticelle di Au si comportano come sistemi donori e

accettori di elettroni rispettivamente, cosicché il campo elettrico attiva un trasferimento di carica tra Au-DT NP e 8HQ. Prima della transizione, tra i due sistemi non vi è alcuna interazione ma quando un opportuno campo elettrico viene applicato al dispositivo un elettrone del più alto orbitale molecolare occupato (HOMO) dell'8HQ può passare attraverso il dodecantiolo alla nanoparticella di Au (vedi Fig. 1.9) .

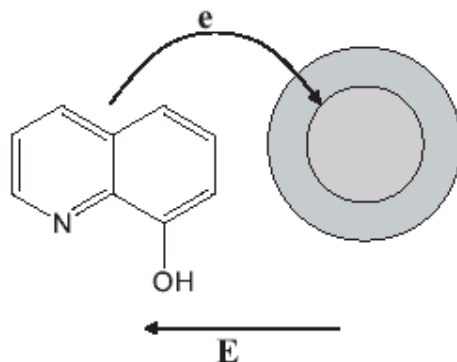


Fig. 1.9 Schema del trasferimento degli elettroni dall'8HQ alle nanoparticelle di Au.

Le caratteristiche più interessanti di questo dispositivo sono la stabilità dei due stati, la rapidità di switch, l'alto rapporto ON/OFF (105) e la possibilità di variare i materiali grazie ai semplici step di realizzazione.

Lo stesso gruppo di ricerca ha anche esaminato l'influenza di diversi materiali sulle performance dei dispositivi, sostituendo l'8HQ con un altro composto organico coniugato, il 9,10-dimetilantracene, e l'aPS con il PMMA. I dispositivi risultanti hanno però mostrato un comportamento elettrico simile a quello descritto precedentemente.

Allo stesso tempo, anche l'utilizzo di altri materiali conduttivi, quali Au, Cu e ITO, in alternativa all'Al, per gli elettrodi non è risultato determinante per le performance del dispositivo.

Sempre dai ricercatori del gruppo di Y.Yang è stato realizzato un dispositivo di memoria WORM (write-once-read-many-times-memory) costituito da un film di polistirene contenente nanoparticelle di Au passivate con 2-naftalenetiolo (Fig. 1.10) (AU-2NT NPs) inserito tra due elettrodi di Al [4].

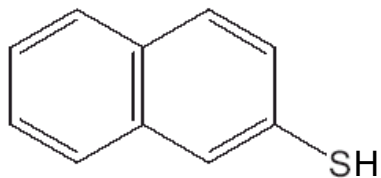


Fig. 1.10 Struttura chimica del 2-naftalentiolo.

Dall'analisi della caratteristica I-V di questo dispositivo (vedi Fig. 1.11), si osserva che per effetto del campo elettrico il dispositivo passa da uno stato a bassa conducibilità, in cui la corrente che attraversa il dispositivo dipende dall'iniezione di carica dall'elettrodo al materiale polimerico ed è limitata dalla barriera presente all'interfaccia metallo-polimero, ad uno stato di più elevata conducibilità, in cui la corrente è legata alla formazione di uno strato di carica spaziale. L'incremento della corrente tra i due stati, misurato a circa 2V, è maggiore di tre ordini di grandezza.

Invertendo la polarità del campo elettrico non è stata osservata alcuna transizione allo stato "0", ma piuttosto un forte incremento del valore assoluto della corrente (vedi Fig. 1.11), a conferma dell'esistenza di un regime di carica spaziale.

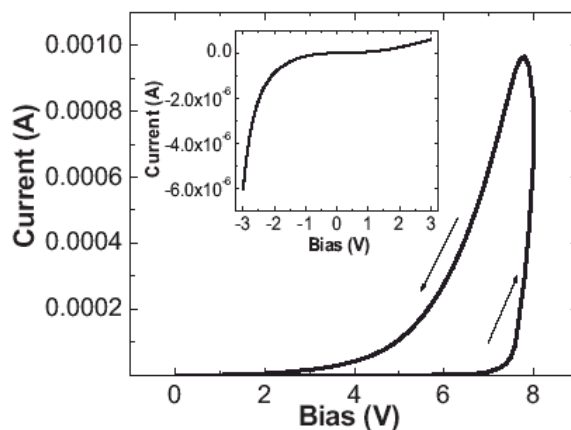


Fig. 1.11 Caratteristica I-V of Al/Au-2NT NPs+PS/ Al per valori di tensione positivi, nell'inset la curva corrispondente a valori di tensione negativi.

Questa transizione tra i due stati di conduzione è stata ragionevolmente attribuita all'attivazione di un trasferimento di carica ad opera del campo elettrico tra il 2-NT che le passiva e le nanoparticelle di Au e (vedi Fig. 1.12). Data la stabilità del

dispositivo nello stato a più elevata conduzione esso può essere utilizzato come una memoria WORM.

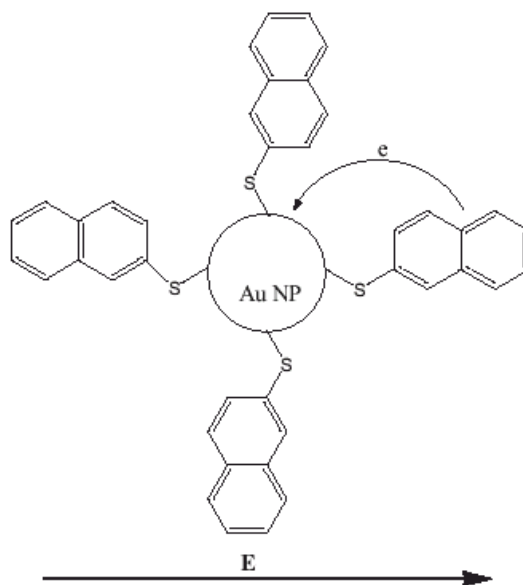


Fig. 1.12 Schema di trasferimento degli elettroni dal 2-NT alle nanoparticelle di Au.

1.2.2.2 Polimetilmetacrilato

Il comportamento di film di polimetilmetacrilato, polietilmetacrilato e polibutilmetacrilato tra due elettrodi metallici (Al, Au, ecc.) per l'applicazione in dispositivi di Memoria Non Volatile era stato già studiato nel 1974 [6]. In Fig. 1.13 è riportato il risultato ottenuto su un film di spessore pari a circa 0.5 μm depositato tra due elettrodi metallici da una soluzione al 5% di PMMA da butanone o benzene.

Come nel caso del polistirene atattico, gli autori suggeriscono che lo switch viene indotto dalla formazione di filamenti conduttivi, costituiti da atomi di carbonio ($\text{C}=\text{C}$), nel polimero tra gli elettrodi.

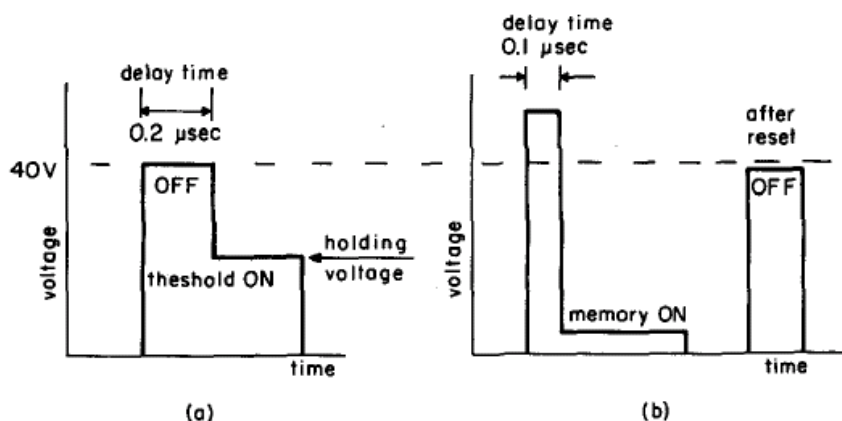


Fig. 1.13 Rappresentazione schematica di un processo di switch in un dispositivo a base di PMMA.

Le più recenti ricerche circa i derivati del metilmetacrilato riguardano l'uso di film di polimetilmetacrilato come matrici contenenti nanoparticelle metalliche o di derivati del polimetacrilato funzionalizzati con pendenti cromofori quali l'antracene, poly(methylmethacrylate-co-9-anthracenyl-methylmethacrylate) (10:1), MDCPAC. L'uso di tali polimeri consente di associare le eccellenti proprietà meccaniche del polimetacrilato con le interessanti caratteristiche elettroniche dell'antracene.

Il dispositivo è realizzato evaporando l'elettrodo inferiore di Au su un substrato di vetro, depositando, poi, lo strato attivo di MDCPAC mediante spin-coating da soluzione di cloroformio (20 mg/mL in ClCH_3) e infine evaporando il secondo elettrodo di Al.

La caratteristica I-V di un tale dispositivo è riportata in Fig. 1.14a e Fig. 1.14b. Nel primo grafico viene riportata la caratteristica di un circuito costituito dal dispositivo di memoria in serie ad una resistenza di 107Ω , da cui si evince che per $V = V_{\text{crit}}$ il dispositivo subisce una transizione tra due stati (OFF e ON).

Per $V < V_{\text{crit}}$ la corrente nel circuito viene essenzialmente controllata dal dispositivo, che esibisce una resistenza maggiore di 107Ω , corrispondente ad uno stato OFF. Quando $V > V_{\text{crit}}$, la corrente nel circuito viene controllata essenzialmente dal resistore in serie al dispositivo, che quindi risulta in uno stato a resistività più bassa (ON). Riducendo il valore della tensione applicata il dispositivo rimane nello stato ON fin quando $V = V_{\text{hold}}$, che rappresenta la tensione di cancellazione.

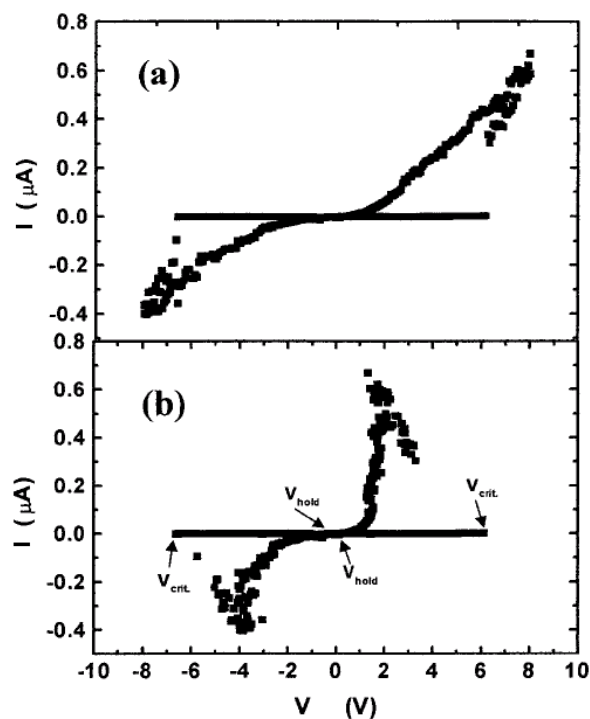


Fig. 1.14 (a) Caratteristica I-V di un dispositivo Au/MDCPAC/Al in serie ad una resistenza di 107Ω ; (b) Caratteristica I-V calcolata del dispositivo.

1.2.3 Copolimeri a blocchi

I copolimeri a blocchi sono materiali polimerici, generalmente amorfi, in cui le singole macromolecole sono costituite da almeno due catene di polimeri differenti (blocchi) chimicamente legate. Se i due blocchi polimerici sono chimicamente incompatibili si ha separazione di fase con segregazione spontanea delle macromolecole differenti in diversi microdomini (Fig. 1.15).

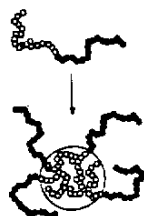


Fig. 1.15 Schema di self-assembly in copolimeri a blocchi.

Questo fenomeno di "self-assembly" produce la formazione spontanea di nanostrutture [7]. Infatti, il compromesso tra la tendenza alla separazione di fase e la connettività chimica produce necessariamente la formazione di strutture periodiche, in cui sia la periodicità che le dimensioni dei domini dipendono dalle lunghezze dei blocchi, e, quindi, dalle masse molecolari.

Si ottengono microstrutture diverse in dipendenza della natura chimica dei blocchi e delle relative masse molecolari. Le variabili fondamentali che definiscono il tipo di nanostruttura che si forma mediante self-assembly sono, quindi, il parametro di interazione di Flory Huggins χ , che definisce il grado di incompatibilità dei blocchi, e la frazione in volume dei blocchi ϕ , che dipende dalla lunghezza relativa dei blocchi [7]. Nella Fig. 1.16 sono riportate le microstrutture classiche trovate per copolimeri di- e tri-blocco [7][8].

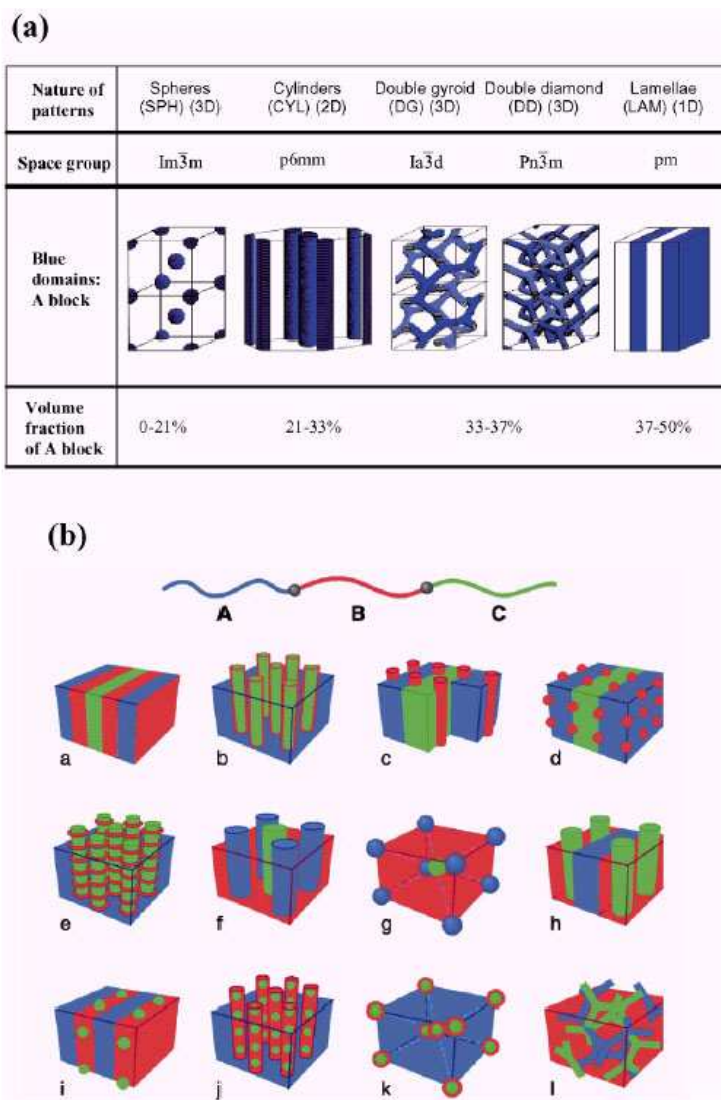


Fig. 1.16 Microstrutture generate per self-assembly in copolimeri di-blocco AB (a) e tri-blocco ABC in funzione della frazione in volume del componente minoritario [8].

Per copolimeri di-blocco il componente minoritario di massa molecolare minore si segrega in sfere quando la sua frazione in volume è minore del 20% e in cilindri per valori della frazione in volume compresi tra 21 e 33%. Si ottengono invece lamelle alternate per copolimeri a blocchi simmetrici con masse molecolari dei due blocchi paragonabili. Infine, strutture a network bicontinuo (double gyroid e double diamond) si ottengono in un intervallo ristretto di composizione (frazione in volume pari a 33-37%) [7][8]. In copolimeri tri-blocco la combinazione di differenti sequenze ABC, ACB, BAC, di composizione e massa molecolare complessiva

fornisce un enorme quantità di parametri che consente la creazione di numerose nuove morfologie (Fig. 1.16b) .

La caratteristica più interessante di questi sistemi è che i microdomini formati spontaneamente mediante self-assembly altrettanto spontaneamente tendono ad impacchettarsi in strutture ordinate che ricordano le strutture di materiali cristallini.

Le sfere s'impacchettano in reticoli cubici a corpo centrato e i cilindri in reticoli esagonali (Fig. 1.16 a). Da questo punto di vista i copolimeri a blocchi rappresentano una classe di materiali amorfi in cui l'amorfo presenta una strutturazione simile a quella presente nei materiali cristallini, con l'importante differenza che le dimensioni delle unità ripetenti e le periodicità non sono dell'ordine di grandezza degli Å, come nei cristalli. Le dimensioni dei microdomini in cui i blocchi polimerici sono segregati (sfere, cilindri e lamelle) dipendono, infatti, dalla lunghezza dei blocchi e, quindi, sono dell'ordine di grandezza dei nanometri. Analogamente la periodicità della microstruttura dipende dalle masse molecolari dei blocchi. Questo consente di poter modulare la dimensione dei microdomini e la periodicità in intervalli abbastanza ampi, da poche decine a centinaia di nanometri, modificando le masse molecolari dei blocchi.

I copolimeri a blocchi hanno trovato applicazioni, ormai considerate classiche, come elastomerici termoplastici. Solo recentemente essi hanno suscitato grande interesse per applicazioni nel campo delle nanotecnologie [9][10]. Infatti, la possibilità di manipolare l'architettura molecolare attraverso sintesi chimica, rende questi sistemi ideali per la progettazione di nanostrutture per applicazioni specifiche, come ad esempio la creazione di patterns ordinati sulla superficie di film sottili, di grande importanza per l'industria elettronica ed optoelettronica.

La varietà di architetture molecolari che possono essere costruite mediante le classiche procedure di polimerizzazione anionica vivente, dai copolimeri di-, tri-, tetra-blocchi lineari ai copolimeri a stella, consente di creare patterns sulla superficie di films sottili difficilmente realizzabili con le tecniche tradizionali di litografia.

Nella Fig. 1.17 vengono mostrate, a titolo di esempio, immagini TEM di film sottili di un copolimero polistirene-*b*-polibutadiene-*b*-polistirene (Fig. 1.17a) e di un copolimero a stella polistirene-*b*-poliisoprene-*b*-polimetilmetacrilato (Fig. 1.17b).

Nel primo caso si osservano cilindri di polibutadiene perpendicolari alla superficie del film impacchettati in un reticolo esagonale in una matrice di polistirene (Fig. 1.17a), mentre nel secondo si ottiene un pattern di microdomini rombici di

poliisoprene impacchettati in un reticolo ortorombico in una matrice rigida di polimetilmetacrilato (Fig. 1.17b).

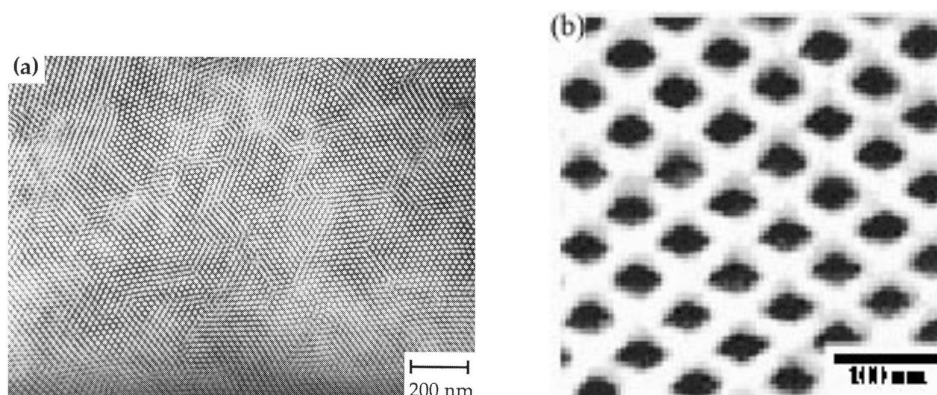


Fig. 1.17 Immagini TEM bright-field di films sottili di un copolimero tri-blocco polistirene-b-poliisoprene-b-polimetilmetacrilato (a) e di un copolimero a stella polistirene-b-poliisoprene-b-polimetilmetacrilato (b) dopo staining con OsO₄.

Le potenzialità applicative dei copolimeri a blocchi nel patterning di superfici possono essere completamente sfruttate solo se si riesce ad indurre un perfetto orientamento dei microdomini (ad esempio, cilindri perfettamente paralleli e perpendicolari alla superficie) e creare strutture ordinate nella scala dei nanometri, con ordine che si estende a dimensioni sufficientemente grandi. Questo può essere realizzato facilmente mediante l'applicazione di un campo esterno durante il fenomeno della separazione di fase. A questo scopo sono state sviluppate molte tecniche di processing di copolimeri a blocchi che consentono di ottenere films sottili o campioni in bulk con nanostrutture ordinate come l'estrusione capillare, lo shear, lo spin-coating, il roll-casting, l'applicazione di un campo elettrico o di un gradiente termico, la solidificazione direzionale e l'interazione con superfici sfruttando, in particolare, gli effetti di topografia e i fenomeni di epitassia [11][12].

Negli ultimi anni si è cominciato a studiare anche copolimeri a blocchi semicristallini, costituiti da almeno un blocco cristallizzabile. La presenza di cristallinità in questi materiali produce migliori proprietà meccaniche. I metodi tradizionali di preparazione di copolimeri a blocchi, basati sulle classiche procedure di polimerizzazione anionica vivente, non consentono di ottenere materiali cristallini.

Infatti, l'utilizzo di queste tecniche sintetiche comporta l'ottenimento, nel caso di polimeri contenenti centri di stereoisomeria, di sequenze non regolari, con conseguente limitazione nel grado di cristallinità ottenibile. La presenza di cristallinità

in questi materiali è invece auspicabile anche perché è possibile, almeno idealmente, controllare il tipo di nanostruttura che si ottiene per separazione di fase, attraverso il controllo della cristallizzazione, utilizzando tecnologie innovative basate sulla solidificazione direzionale da solventi cristallizzabili e sulla cristallizzazione epitassiale su opportuni supporti [12][13]. Queste tecniche permettono di indurre orientamento dei microdomini e della fase cristallina e creare strutture ordinate con ordine a lungo raggio. La morfologia finale dipenderà dalla competizione dei fenomeni di cristallizzazione e separazione di fase e dall'architettura molecolare.

Fino ora la preparazione di copolimeri a blocchi semicristallini, contenenti ad esempio blocchi di polietilene, ha comportato un processo sintetico alquanto elaborato e dispendioso, basato sulle classiche procedure di polimerizzazione anionica vivente, ad esempio del butadiene, e successiva idrogenazione selettiva del polibutadiene.

Tuttavia, recentemente sono stati riportati in letteratura nuovi sistemi catalitici, basati su complessi di metalli di transizione, con leganti bis(imminofenossidi) e amminofenossidi, in grado di polimerizzare monomeri alfa-olefinici in maniera stereoselettiva e, soprattutto, in grado di produrre copolimeri a blocchi [14]. Con questi catalizzatori sono stati sintetizzati copolimeri contenenti blocchi cristallizzabili di polipropilene isotattico o sindiotattico [14]. Quest'approccio rappresenta uno strumento estremamente versatile per la sintesi di nuove architetture molecolari e offre la possibilità di accesso ad un gran numero di differenti topologie molecolari, variando co-monomeri, masse molecolari e stereoregolarità dei blocchi 1-olefinici.

Questo permette di modulare e controllare la morfologia e la struttura finale dei copolimeri a blocchi in modo più efficiente, rispetto ai sistemi prodotti mediante polimerizzazione anionica e/o radicalica, e ottenere un maggiore controllo del pattern che si desidera costruire.

Una grande potenzialità dei copolimeri a blocchi è rappresentata dalla possibilità di utilizzare le nanostrutture ordinate formate per self-assembly come matrici (*host*) per l'inclusione di molecole ospiti (*guest*) e la dispersione di differenti tipi di nanoparticelle, al fine di ottenere nanocompositi con proprietà fisiche speciali. I diversi microdomini delle nanostrutture generate da copolimeri a blocchi (lamelle, sfere o cilindri) agiscono da *host* per sequestrare in modo selettivo nanofillers (*guest*) di opportuna affinità chimica e geometrica.

La grande innovazione di questi studi consiste nel fatto che l'utilizzo come matrice di copolimeri a blocchi, quindi materiali già nanostrutturati, invece di

omopolimeri, offre un'importante opportunità di controllare la distribuzione spaziale e orientazionale dei nanofillers. Le nanoparticelle, che inducono proprietà specifiche, non sono, infatti, distribuite a caso nella matrice polimerica ma sono sequestrate nei microdomini ordinati e, quindi, distribuite in modo ordinato nella matrice. Questo permette un maggiore controllo delle proprietà fisiche finali dei nanocompositi.

Nella Fig. 1.18 viene mostrata un'immagine TEM di un film sottile di un nanocomposito a base di un copolimero a blocchi lamellare in cui nanoparticelle di oro sono distribuite in modo ordinato solo in specifici strati della struttura [15].

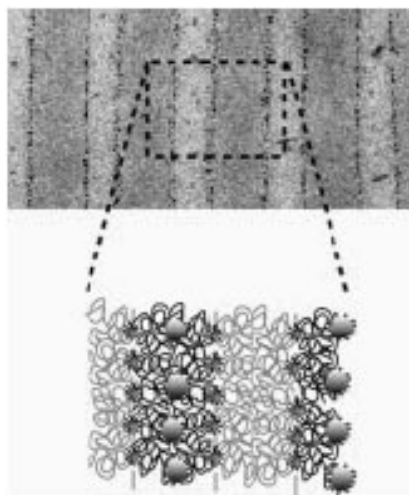


Fig. 1.18 Immagine TEM bright-field di un film sottile di un copolimero di-blocco polystyrene-poly(etilene-co-propilene) in cui nanoparticelle di oro opportunamente passivate sono incluse nei soli strati di polistirene [15].

La possibilità di controllare la morfologia finale dei copolimeri a blocchi, attraverso la progettazione di opportune architetture molecolari e l'introduzione innovativa di cristallinità, rende questi materiali ideali per la progettazione di nanocompositi innovativi in cui la distribuzione delle molecole *guest* è guidata dalla strutturazione della matrice (*structure-guiding host nanocomposites*) [15].

Le possibili prospettive aperte dallo sviluppo di nanocompositi a base di copolimeri a blocchi sono legate alla possibilità di ottenere il massimo miglioramento delle proprietà fisiche finali del materiale, e alle molteplici applicazioni che possono emergere dalla presenza di ordine a lungo raggio nella disposizione spaziale di nanoparticelle, e che possono sfruttare sia le proprietà fisiche della matrice polimerica già nanostrutturata, sia le caratteristiche "*nanospecifiche*" dei componenti inclusi.

CAPITOLO 2

Materiali e Metodi

In questo capitolo è descritta l'attività sperimentale che ha riguardato la preparazione dei film sottili di copolimero statistico polistirene-polimetilmetacrilato (PS-PMMA) e di copolimeri a blocchi (BCP) polistirene-b-polimetilmetacrilato (PS-b-PMMA), entrambi depositati per spin-coating su substrati di vetro e la sintesi delle nanoparticelle d'oro passivate con naftalentiolo (NT-AuNPs). L'agente passivante è stata scelta perché affine chimicamente al polistirene e quindi in grado di segregare le nano particelle funzionalizzate solo nei domini di PS e lasciare il PMMA libero e in modo da avere nella singola nano particella d'oro passivata sia il donore che l'accettore di elettroni.

2.1 Materiali

- Polistirene-polimetilmetacrilato (Sigma Aldrich).
- Polistirene-b-polimetilmetacrilato (PS-b-PMMA) con massa molecolare media M_n di 187.8 Kg/mol è stato acquistato dalla Polymer Source Inc. La frazione volumetrica del blocco PS di 0.28 è stata calcolata basandosi sulla massa molecolare di 47.4 e 140.4 Kg/mol per il PS e PMMA, rispettivamente, e la corrispondente densità di massa di 1.05 and 1.184 g/cm³.
- Idrogeno Tetracloroaurato (III) triidrato (99.9+%, Sigma Aldrich).
- Bromuro di tetraoctilammonio (≥ 98.0 %, Fluka).
- Boridrate di Sodio (99%, Sigma Aldrich).
- Naftalentiolo (99%, Sigma Aldrich).
- Etanolo (HPLC grade, Sigma Aldrich).
- Cloroformio (anidro, 99%, Sigma Aldrich).
- Metilacetilchetone (2-Butanone) (ACS reagent, $\geq 99.0\%$, Sigma Aldrich).
- Toluene (anidro, 99.8%, Sigma Aldrich).
- Diclorometano (ACS reagent, $\geq 99.5\%$, Sigma Aldrich).
- Acetone (ACS reagent, $\geq 99.5\%$, Sigma Aldrich).
- Dicloroetano (anidro, 99.8%, Sigma Aldrich).

- n-Esano (anidro, $\geq 95\%$, Sigma Aldrich).

Tutti i materiali elencati sono stati impiegati tal quale, senza ricorrere a ulteriori purificazioni.

2.2 Preparazione dei film polimerici

La deposizione dei film polimerici su substrati di vetro prevede la preparazione di una soluzione dei polimeri da depositare con opportuni solventi. Sono state preparate soluzioni a diversa concentrazione di copolimero (dall'1% wt al 5 % wt) ponendo sotto agitazione quantità note di polimero in Toluene, Cloroformio e 2-Butanone a temperatura ambiente.

Le soluzioni così ottenute sono state depositate su substrati di vetro mediante spin-coating. Ciascuna soluzione è stata processata programmando lo spin-coater ad un dato numero di giri al minuto in un intervallo compreso tra 2000 e 4000 rpm per 30 sec. In Fig. 1.19 è riportata una foto dello spin-coater utilizzato.



Fig. 1.19 Foto spin-coater

Successivamente i film ottenuti sono stati sottoposti ad un processo di baking, sotto vuoto, ad una temperatura di 80°C per 30 minuti al fine di allontanare il solvente ancora presente nel film stesso.

2.2.1 Scelta del solvente

L'ottenimento di film omogenei che presentino bassa rugosità è una prerogativa indispensabile che deve caratterizzare il materiale polimerico usato sotto forma di film sottile nei dispositivi a due elettrodi.

Infatti, l'elevata rugosità del film provoca, all'interfaccia elettrodo-polimero, la formazione di zone metalliche a minore raggio di curvatura responsabili dell'effetto punta. Tale effetto può dar vita a punti di surriscaldamento del film polimerico che influenzano negativamente il buon funzionamento del dispositivo.

Per ottenere film omogenei che presentino bassa rugosità, è possibile agire su due variabili fondamentali:

- il solvente utilizzato per la preparazione delle soluzioni polimeriche da depositare;
- la velocità con la quale si deposita, per spin-coating, il film polimerico sul substrato di vetro.

Al fine di valutare il solvente più adatto all'ottenimento di film polimerici caratterizzati da bassa rugosità, sono state effettuate prove preventive di solubilità del PS-PMMA in tre diversi solventi: Cloroformio, Metiletilchetone (2-Butanone) e Toluene. Le caratteristiche principali di tali solventi sono riportate nella Tabella I.

Tabella I - Caratteristiche chimico-fisiche relative a: Cloroformio, 2-Butanone e Toluene.

Solvente	Peso Molecolare (uma)	Densità (g/cm ³)	Punto di ebollizione (°C)
Cloroformio	72.11	1.493	60
2-Butanone	119.38	0.80	79
Toluene	92.14	0.864	110.6

In tutti i solventi considerati, la solubilità del PS-PMMA è totale per concentrazioni in peso di polimero pari al 5%. La qualità dei film ottenuti da tali soluzioni attraverso la deposizione su substrato di vetro per spin-coating non è però la stessa. Infatti, i film ottenuti da soluzioni in Cloroformio presentano disomogeneità macroscopica e opalescenza; i film ottenuti da soluzioni di 2-Butanone sono macroscopicamente omogenei ma, se osservati al microscopio ottico

presentano una dispersione non omogenea del polimero; i film ottenuti a partire da soluzioni di Toluene sono sia macroscopicamente che microscopicamente omogenei.

I valori di rugosità media aritmetica (R_a) e rugosità quadratica media (R_q) stimati per i diversi film considerati mediante l'ausilio del profilometro danno un'idea delle condizioni di scabrosità delle superfici analizzate (Tabella II).

Tabella II - Valori di rugosità media aritmetica (R_a) e rugosità quadratica media (R_q) di film di PS-PMMA ottenuti a partire da diversi solventi

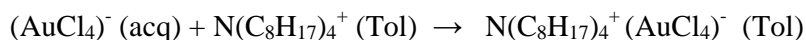
Soluto	% di soluto	Solvente	R_a (nm)	R_q (nm)
SMMA	5	Cloroformio	7.3254	9.3468
SMMA	5	2-Butanone	4.3375	6.0127
SMMA	5	Toluene	0.7783	1.1233

I valori di R_a ed R_q di Tabella II indicano che il toluene è il solvente più adatto per ottenere, da soluzioni di PS-PMMA, le caratteristiche di rugosità superficiale desiderate.

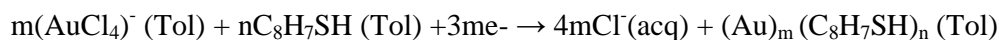
2.3 Sintesi delle nanoparticelle di oro

La reazione di formazione delle nanoparticelle d'oro (Au) passivate con naftalentiolo (C_8H_7SH) [16] viene condotta in un sistema bifasico costituito da una fase organica, Toluene (C_7H_8), e da una fase acquosa. In tale sistema l'Au è presente come $(AuCl_4)^-$ solubilizzato nella fase acquosa mentre il C_8H_7SH è presente nella fase organica. La reazione di formazione delle nanoparticelle di oro passivate avviene solo a seguito del trasferimento dell' $(AuCl_4)^-$ dalla fase acquosa a quella organica che è resa possibile dall'uso del bromuro di tetraoctilammonio ($Br^- N(C_8H_{17})_4^+$) come agente di trasferimento.

Questa prima fase sperimentale può essere schematizzata come segue:



Mentre la reazione di formazione delle nanoparticelle passivate può essere schematizzata come:



dove la sorgente di elettroni è il BH_4^- .

E' bene precisare che la dimensione delle nanoparticelle dipende sia dal rapporto molare tra oro e passivante, maggiore è la quantità molare di oro maggiore sono le dimensioni delle nano particelle, sia dall'agente riducente utilizzato, maggiore è la forza riducente dell'agente utilizzato minore sono le dimensioni delle nanoparticelle.

La sintesi delle nanoparticelle di oro passivate con naftalentiolo è stata effettuata rispettando tre diversi rapporti molari tra naftalentiolo e oro: 1:1, 1:2 e 1:4.

Di seguito viene riportata la procedura di sintesi relativa ad un rapporto equimolare tra oro e naftalentiolo.

2.3.1 Procedura sperimentale

10 ml di una soluzione acquosa di Idrogeno Tetracloroaurate (HAuCl_4) (30 mmol dm^{-3}) vengono miscelati con 26.67 ml di una soluzione di Bromuro di octilammonio ($\text{Br}^- \text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4^+$) in Toluene (50 mmol dm^{-3}). La miscela bifasica viene sottoposta a vigorosa agitazione fino a completo trasferimento del sale di oro dalla fase acquosa alla fase organica. L'avvenuto processo è evidenziato dal fatto che la fase acquosa passa da una colorazione giallo oro alla trasparenza.

Successivamente, grazie all'utilizzo di un imbuto separatore, la fase acquosa viene allontanata dalla soluzione e alla fase organica vengono aggiunti, sotto agitazione, 48.1 mg di Naftalentiolo ($\text{C}_8\text{H}_7\text{SH}$).

8.33 ml di una soluzione acquosa fresca di Boroidrato di Sodio (NaBH_4) (0.4 mol dm^{-3}) vengono quindi aggiunti alla miscela sotto vigorosa agitazione. Dopo l'aggiunta dell'agente riducente la fase organica passa da una colorazione arancione ad un marrone scuro. La reazione deve procedere sotto agitazione per 3 ore al termine delle quali la fase organica viene evaporata fino a secco in un *rotary evaporator* e quindi miscelata con 30 ml di etanolo

assoluto. La soluzione ottenuta viene centrifugata e il natante viene allontanato grazie all'ausilio di una pipetta pasteur. Il solido ottenuto viene quindi miscelato con altri 30 ml di etanolo assoluto e nuovamente centrifugato. Quest'ultima operazione viene ripetuta per due volte. Infine il solido di fondo ottenuto viene solubilizzato in di clorometano in quantità minima e trasferito in un contenitore per lo stoccaggio dal quale la fase liquida viene allontanata, sotto cappa, grazie all'ausilio di un getto di aria compressa.

La presenza del naftalentiolo sulla superficie delle nano particella favorisce l'affinità chimica con i cilindri di polistirene e offre la possibilità di segregare le NT-AuNPs solo all'intermo dei domini di polistirene e non nella matrice di polimetimetacrilato.

CAPITOLO 3

Studio delle proprietà chimico-fisiche

Le principali proprietà chimico-fisiche del copolimero a blocchi utilizzato e delle nano particelle d'oro passivate sintetizzate sono state studiate mediante analisi calorimetrica, termogravimetrica, spettroscopica UV-Vis, TEM e con profilometro.

3.1 Analisi Termica

3.1.1 Analisi calorimetrica a scansione differenziale

La temperature di transizione vetrosa dei materiali polimerici utilizzati come strato attivo nei dispositivi a due elettrodi deve essere superiore a 80°C al fine di evitare una diminuzione della rigidità del film durante il periodo di utilizzo che potrebbe comportare la penetrazione della sua superficie ad opera degli elettrodi superiori. Tale processo provocherebbe il contatto tra elettrodi superiori ed inferiori che porterebbe ad un corto circuito.

Le temperature di transizione vetrosa dei due copolimeri utilizzati nell'ottenimento di film sottili sono state determinate mediante un calorimetro differenziale a scansione Perkin Elmer Diamond DSC dotato di un sistema di raffreddamento per le misure a bassa temperatura. Le scansioni sono state effettuate in atmosfera di azoto alla velocità di 5°C/min.

Nella Fig. 1.20 viene riportato il termogramma DSC relativo all' PS-PMMA in cui è evidenziato il valore della temperatura di transizione vetrosa relativa alla prima rampa Tg' e alla seconda rampa Tg'' di riscaldamento.

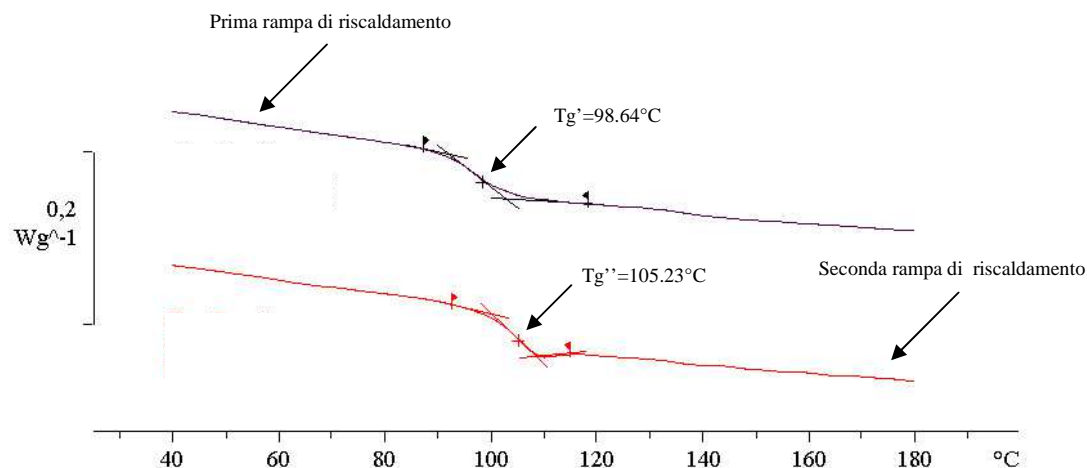


Fig. 1.20 Termogramma DSC dell' PS-PMMA.

Com'è possibile notare dalla Fig. 1.20 il copolimero PS-PMMA è amorfo e presenta una temperatura di transizione vetrosa di 98.64°C . La differenza tra T_g' e T_g'' è legata alla differente storia termica che caratterizza il materiale analizzato.

Nella Fig. 1.21 viene riportato il termogramma DSC relativo al film di PS-PMMA ottenuto per casting da una soluzione di copolimero statistico al 10 % in toluene. Il film ottenuto, previa analisi, è stato sottoposto a *baking*, sotto vuoto, ad una temperatura di 80°C per 30 minuti. In figura è evidenziato il valore della temperatura di transizione vetrosa relativa alla seconda (T_g'') rampa di riscaldamento.

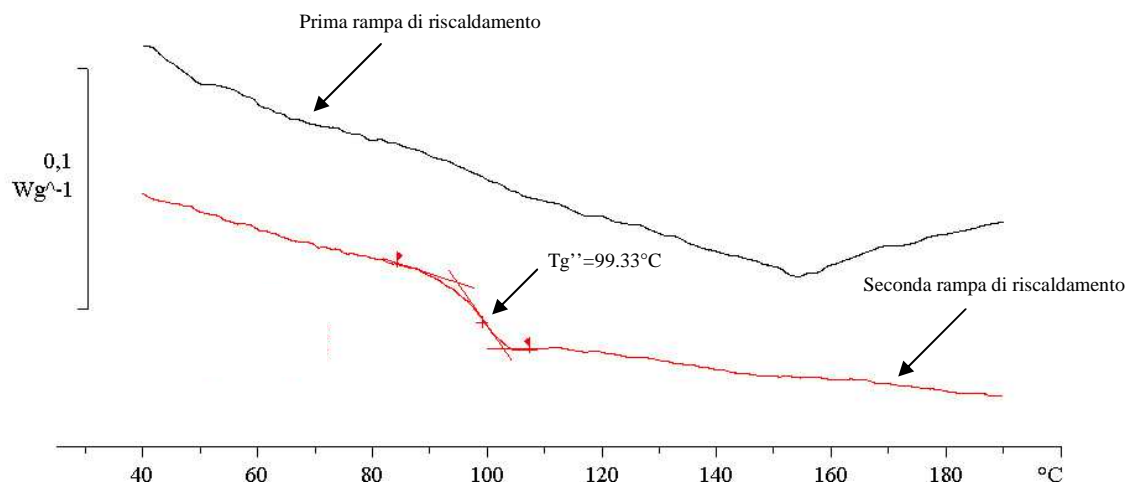


Fig. 1.21 - Termogramma DSC di un film di PS-PMMA.

Dal termogramma di Fig. 1.21 non è stato possibile valutare la temperatura di transizione vetrosa relativa al primo ciclo di riscaldamento. Ciò è legato al fatto che l'evaporazione del solvente durante il riscaldamento dà vita ad un picco endotermico molto slargato che copre il flesso relativo alla transizione vetrosa dell' PS-PMMA. La transizione vetrosa relativa alla seconda rampa di riscaldamento è invece molto chiara e netta alla temperatura di 99.33°C.

Nella Fig. 1.22 viene riportato il termogramma DSC relativo all' PS-*b*-PMMA registrato alla velocità di riscaldamento di 5°C/min. In tale Figura è possibile osservare per ogni rampa di riscaldamento due transizioni vetrose: quella relativa al blocco stirenico (T_{gPS}), alla temperatura di 107.14°C, e quella relativa al blocco metacrilico (T_{gPMMA}) alla temperatura di 132.23°C.

Anche in questo caso, come nel caso dell'PS-PMMA, il materiale è completamente amorfo.

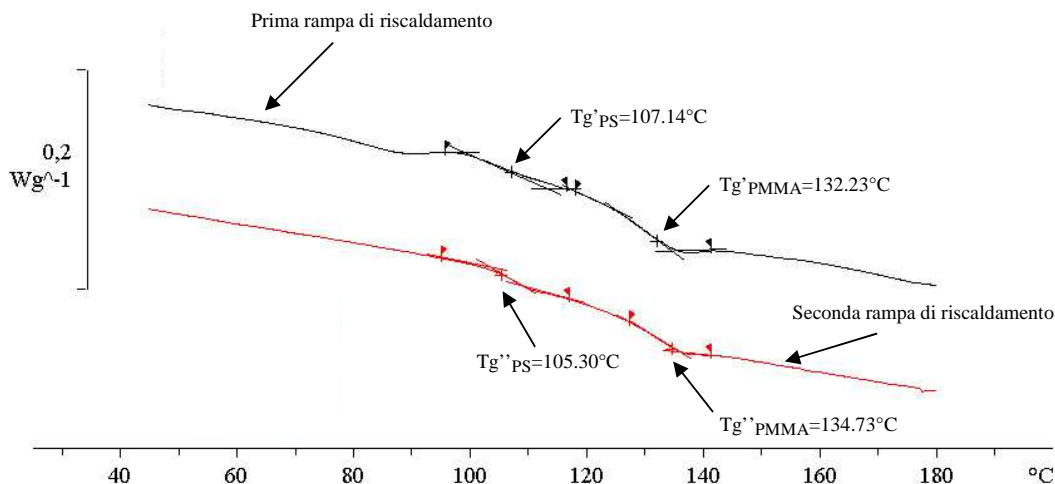


Fig. 1.22 - Termogramma DSC dell' PS-b-PMMA.

Non è stata effettuata l'analisi calorimetria del film di PS-b-PMMA ottenuta per casting da toluene Per ragioni di scarsa quantità di materiale

3.1.2 Analisi termogravimetrica

La quantità di solvente ancora presente nei film polimerici di PS-PMMA ottenuti per spin-coating nonché la temperatura di degradazione del copolimero stesso è stata stimata effettuando un'analisi termogravimetrica (TGA) su di un film di PS-PMMA ottenuto per casting da una soluzione di copolimero statistico al 10 % in toluene. Il film ottenuto, previa analisi, è stato sottoposto a baking, sotto vuoto, ad una temperatura di 80°C per 30 minuti. L'analisi è stata eseguita con uno strumento Perkin Elmer Pyris 1 TGA sottoponendo il campione a riscaldamento da 25°C a 200°C con una velocità di scansione di 5 °C/min. La scansione è stata effettuata sotto flusso d'aria.

In Fig. 1.23 viene riportato il termogramma TGA relativo al film di PS-PMMA ottenuto per casting e sottoposto a baking per 30 minuti a 80°C registrato alla velocità di riscaldamento di 5°C/min.

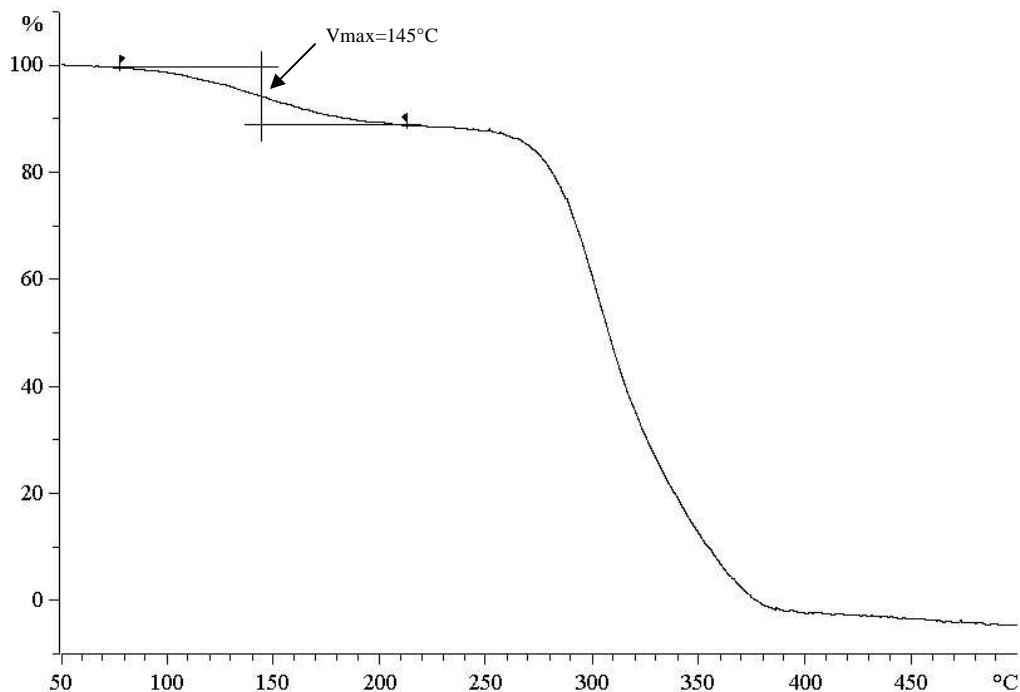


Fig. 1.23 Termogramma TGA di un film di PS-PMMA.

Com'è possibile osservare dalla Fig. 1.23 l'allontanamento del toluene dal film analizzato comincia a temperature di 78°C e prosegue fino ad una temperatura di 211°C esplicitando la massima velocità di allontanamento (V_{\max}) a temperature di 145°C. La degradazione del polimero ha invece inizio a 255°C e si protrae fino a 390°C.

Come nel caso dell'analisi calorimetria, anche in questo caso non è stata effettuata l'analisi termogravimetrica del film di PS-b-PMMA ottenuta per casting da toluene per ragioni di scarsa quantità di materiale.

3.2 Valutazione dello spessore e della rugosità

Un altro parametro di fondamentale importanza nella produzione di dispositivi a due elettrodi è lo spessore e la rugosità dei film polimerici che ne influenza le caratteristiche elettriche.

Lo spessore dei film ottenuti per *spin-coating* e la rugosità della superficie del film sono stati misurati con un profilometro Ambios Tachnology XP-1 che consente di valutare la rugosità aritmetica (R_a) e la rugosità quadratica media (R_q).

Per valutare lo spessore dei film è necessario realizzare un graffio verticale sulla superficie del film stesso di profondità tale da raggiungere il substrato di vetro. In questo modo lo spessore viene valutato come differenza tra la superficie del film e la superficie del substrato di vetro.

Per ciascun film è stato valutato lo spessore lungo due diverse verticali: una passante per il centro del film (T^c) e l'altra passante in una zona laterale prossima al bordo del substrato di vetro (T^l) (Fig. 1.24). La valutazione dello spessore in due diverse zone del campione è stata effettuata al fine di valutare eventuali disuniformità del film stesso.

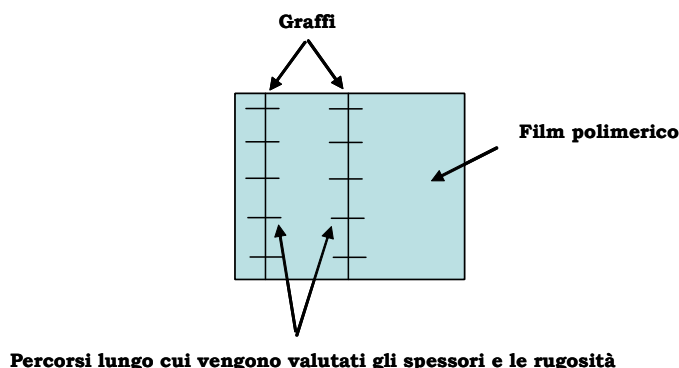


Fig. 1.24 Rappresentazione schematizzata delle posizioni dei graffi provocati sui film analizzati al profilometro

Anche la rugosità è stata valutata in zone differenti del film e precisamente alla sinistra di entrambi i graffi provocati sul film analizzato.

Al fine di avere un'idea media dello spessore e della rugosità che caratterizza ciascun film, le misure di T , R_a e R_q sono state ripetute lungo cinque diversi percorsi come mostrato in Fig. 1.24.

I film analizzati sono stati ottenuti a partire da soluzioni di PS-PMMA in toluene al 2, 3, 4 e 5% wt e soluzioni di PS-*b*-PMMA in toluene al 2, 3, 4 e 5% wt. Ciascuna soluzione è stata depositata per *spin-coating* su un substrato di vetro lavorando a velocità costante di 2000, 3000 o 4000 rpm sempre per 30 secondi.

Gli spessori medi, T^c e T^l , e valori di rugosità aritmetica, R_a^c e R_a^l , e di rugosità quadratica media R_q^c e R_q^l valutati nella zona centrale e nella zona laterale di

ciascun film sopra elencato sono riportati in Tabella III. In essa gli errori relativi a ciascun dato sono da intendersi in termini di deviazione standard.

Tabella III - Spessori medi e valori di rugosità dei film di PS-PMMA, PS-PMMA caricato con antracene e PS-b-PMMA.

% wt di soluto nella soluzione di partenza	Velocità di <i>spin-coating</i> (RPM)	T ^c (nm)	R _a ^c (nm)	Rq ^c (nm)	T ^l (nm)	R _a ^l (nm)	Rq ^l (nm)
Film di PS-PMMA							
2	2000	70±3	0,5±0,3	0,7±0,2	72±3	0,7±0,3	1,1±0,4
2	3000	62±4	0,5±0,2	0,7±0,5	66±4	0,54±0,04	0,7±0,2
2	4000	62±3	0,6±0,1	0,8±0,6	61±3	0,5±0,1	0,8±0,3
3	2000	146±5	0,4±0,1	0,6±0,1	137±5	0,6±0,1	0,93±0,04
3	3000	130±2	0,6±0,2	0,9±0,5	131±4	0,5±0,2	0,7±0,3
3	4000	114±6	0,5±0,1	0,7±0,2	121±5	0,5±0,1	0,8±0,2
4	2000	275±8	0,7±0,3	0,9±0,4	306±7	0,7±0,2	1,1±0,4
4	3000	256±4	0,5±0,4	0,7±0,6	245±5	0,6±0,6	1,0±0,1
4	4000	210±5	0,6±0,2	1,1±0,5	217±6	0,5±0,3	0,7±0,4
5	2000	316±7	0,8±0,1	1,2±0,7	292±5	0,9±0,4	1,2±0,3
5	3000	295±6	0,7±0,3	1,0±0,3	284±8	0,8±0,3	1,2±0,1
5	4000	233±4	0,5±0,2	0,8±0,5	221±6	0,6±0,02	0,9±0,5
Film di PS-b-PMMA							
2	2000	87±5	0,5±0,1	0,7±0,2	85±5	0,52±0,03	0,65±0,04
2	3000	83±5	0,62±0,07	0,8±0,1	78±3	0,7±0,1	0,9±0,1
2	4000	66±2	0,5±0,1	0,8±0,3	68±2	0,8±0,3	1,1±0,3
3	2000	133±4	0,8±0,1	1,2±0,2	135±4	0,81±0,07	1,1±0,1
3	3000	119±3	0,4±0,1	0,6±0,2	119±3	0,4±0,1	0,7±0,3
3	4000	103±9	0,5±0,1	0,7±0,3	108±5	0,8±0,2	1,1±0,3
4	2000	193±6	0,53±0,06	0,7±0,1	188±6	0,7±0,1	0,9±0,4
4	3000	166±2	0,43±0,08	0,6±0,1	166±5	0,5±0,2	0,7±0,2
4	4000	154±2	0,9±0,2	1,2±0,4	153±5	0,70±0,08	0,9±0,2
5	2000	302±16	0,7±0,2	1,0±0,3	304±10	0,6±0,2	0,9±0,3
5	3000	253±6	0,45±0,01	0,58±0,02	251±7	0,7±0,2	1,0±0,4
5	4000	220±6	0,49±0,05	0,7±0,1	223±7	0,50±0,07	0,7±0,1

Com'è possibile notare dai dati raccolti in Tabella III, i film polimerici analizzati hanno spessori uniformi e rugosità superficiali molto basse.

3.3 Caratterizzazione nanoparticelle d'oro

3.3.1 Analisi spettroscopia UV-Visibile

E' possibile valutare l'ottenimento delle nanoparticelle di oro passivate con naftalentiolo (NT-AuNPs) e il diametro del *core* mediante indagine spettroscopica UV-visibile.

Ciò viene effettuato confrontando le posizioni dei massimi di assorbimento di suspensioni di nanoparticelle di oro in toluene con dati di letteratura [16]

Gli spettri di assorbimento UV-Vis sono stati registrati utilizzando uno spettrofotometro Perkin Elmer Lambda 950 UV-VIS interfacciato con un personal computer.

Lo spettro d'assorbimento UV-visibile delle nanoparticelle di oro passivate con naftalentiolo e sospese in toluene viene riportato nella Fig. 1.25.

In Fig. 1.25 vengono riportate le curve di assorbimento relative alle nanoparticelle di oro ottenute a partire da rapporti molarli naftalentiolo:oro pari a 1:1, 1:2 e 1:4.

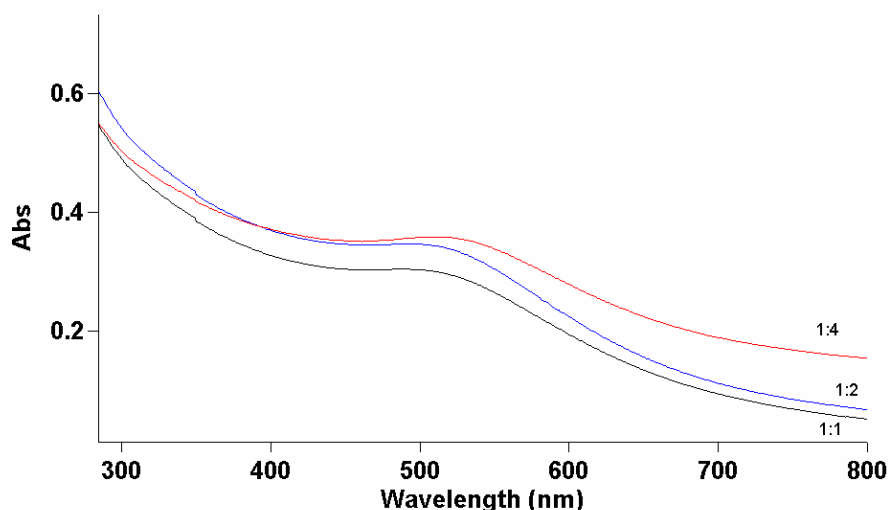


Fig. 1.25 Spettro di assorbimento UV-visibile delle nanoparticelle di oro passivate con naftalentiolo e sospese in toluene con rapporti molarli naftalentiolo:oro paria 1:1 (—), 1:2 (---) e 1:4 (---).

Com'è possibile osservare dalla Fig. 1.25 le tre curve d'assorbimento presentano un massimo slargato intorno ai 520 nm. Tale dato confrontato con quello

di letteratura indica l'avvenuta formazione di nanoparticelle di oro passivate ed inoltre indica che il diametro del *core* delle nanoparticelle di oro è inferiore ai 6 nm.

3.3.2 Analisi TEM

Il microscopio elettronico a trasmissione (Transmission Electron Microscopy) o TEM è usato nei casi in cui la risoluzione di un microscopio ottico è troppo bassa per distinguere i particolari che si vogliono osservare, come precipitati fini e dislocazioni. Il potere risolutivo è definito come la più piccola distanza tra due punti che permette di vedere i due punti come distinti. Per un microscopio ottico esso è dell'ordine del μm , mentre con un microscopio elettronico è possibile arrivare a 0.3 nm.

L'analisi TEM delle nanoparticelle di oro passivate con naftalentiolo consente di ricavare la dimensione delle particelle e la loro distribuzione statistica. Di seguito è descritta la procedura di preparazione dei campioni di nano particelle da analizzare al TEM e sono riportati i risultati ottenuti.

3.3.2.1 Preparazione campioni per analisi TEM

L'analisi TEM prevede l'utilizzo di *grid* di rame caratterizzate da un certo numero di *mesh* sul quale si poggia il campione da osservare.

Per l'analisi delle nanoparticelle di oro passivate sono state utilizzate *grid* da 300 *mesh* ricoperte da un film di Formvar (resina sintetica costituita da polivinilacetato e formaldeide) necessario ad evitare il deposito delle nanoparticelle di oro esclusivamente sullo scheletro della *grid*.

Le nanoparticelle di oro sono state depositate sulla *grid* da una sospensione delle stesse in toluene (concentrazione di 0.5 mg ml^{-1}) preventivamente sottoposte ad agitazione e sonicazione. La *grid* è poi stata lasciata sotto cappa per favorire il completo allontanamento del toluene.

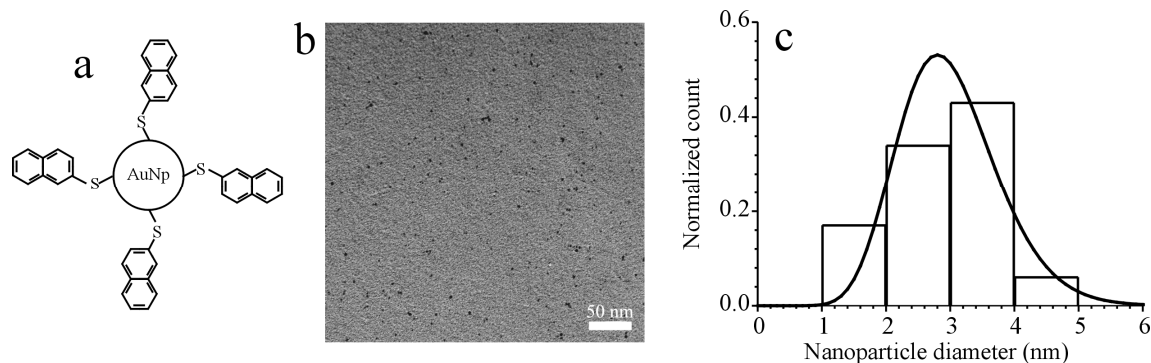


Fig. 1.26 a) Struttura chimica AuNP; b) Immagine TEM AuNPs; c) Curva di distribuzione NT-AuNPs.

In Fig. 1.26a è riportata la struttura chimica delle nanoparticelle d'oro passivate con naftalentiolo, mentre nella figura b l'immagine TEM delle NT-AuNPs e nella figura c la curva di distribuzione delle dimensioni ottenuta misurando il diametro di circa 100 nanoparticelle e la curva di distribuzione di Shultz-Zimm calcolata usando il valore di 3 nm come diametro medio e deviazione standard 0.8 nm, ottenuta dall'analisi delle misure eseguite con X-ray a basso angolo.

3.4 Caratterizzazione film di PS-b-PMMA

3.4.1 Analisi TEM

L'analisi TEM dei film di PS-b-PMMA consente di valutare il grado di nanostrutturazione del materiale oltre alla dimensione dei cilindri di polistirene e la loro distribuzione statistica.

Di seguito è descritta la procedura di preparazione dei campioni da analizzare al TEM che devono avere spessori dell'ordine dei 0.1 mm per poter essere guardati. Tale procedura è stata utilizzata per tutti i campioni di film di PS-b-PMMA sottoposti ad analisi TEM.

3.4.1.1 Preparazione campioni per analisi TEM

I film di PS-b-PMMA sono stati depositati per *spin-coating*, a velocità di 4000 rpm per 30 secondi, su substrati di vetro partendo da soluzioni al 2, 3 e 4% wt

di PS-b-PMMA in toluene. Successivamente sono stati sottoposti ad un processo di carbonatatura. Per distaccare il film dal substrato di vetro è stato utilizzato l'acido poliacrilico che dopo 24 ore indurisce e aderisce perfettamente al film. Tramite l'ausilio di un bisturi l'acido poliacrilico è stato staccato dal vetro e ha trascinato con sé parte del film polimerico. Quest'ultimo è stato recuperato immergendo lo strato di acido poliacrilico e copolimero in acqua bidistillata che favorisce la dissoluzione dell'acido e quindi il recupero del copolimero che, insolubile in acqua, galleggia sul pelo libero del liquido. Il film è stato depositato per *fishing* sulla *grid* che è stata sottoposta successivamente ad un processo di *staining* con tetrossido di rutenio (RuO_4).

In Fig. 1.27 è riportata, a titolo di esempio, l'immagine TEM di un film di PS-b-PMMA, con spessore di 65 nm, depositato per spin-coating da una soluzione al 2% wt sul quale non è stato eseguito alcun trattamento.

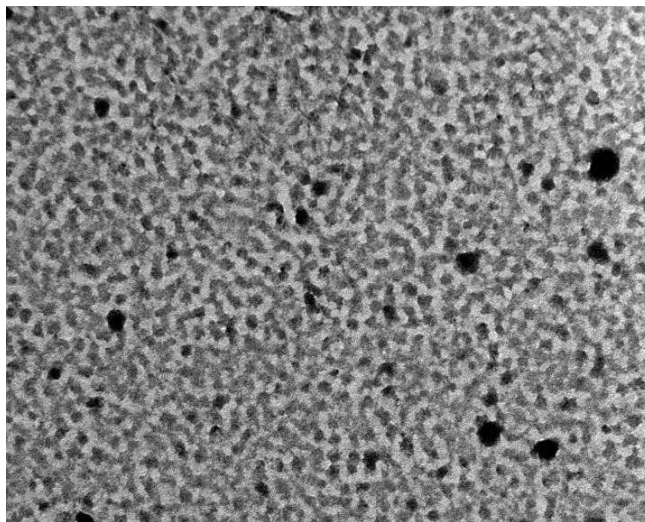


Fig. 1.27 Immagine TEM di un film di PS-b-PMMA

CAPITOLO 4

Realizzazione del dispositivo

In questo capitolo è descritta l'attività sperimentale che ha riguardato la realizzazione del dispositivo di memoria a due elettrodi. Prima si è proceduto all'orientazione del film di copolimero a blocchi PS-b-PMMA e successivamente alla realizzazione del film attivo di copolimero con le nano particelle esclusivamente segregate nei solo domini di polistirene.

Infine sono stati depositati gli elettrodi di Au inferiori e superiori in modo da ottenere il dispositivo finale con il film attivo a sandwiched tra gli elettrodi.

4.1 Orientamento dei film di PS-b-PMMA

Per orientare i cilindri di polistirene all'interno della matrice di polimetilmetacrilato, i film di PS-b-PMMA, depositati per *spin-coating*, a velocità di 4000 rpm per 30', su substrati di vetro partendo da soluzioni al 2% wt di PS-b-PMMA in toluene, sono stati sottoposti a diversi trattamenti:

- Ricottura a 180°C per 24 ore
- Esposizione a diversi solventi

In Fig. 1.28 è riportato lo schema di un film di copolimero a blocchi, non orientato, in cui i cilindri sono paralleli al substrato e di un film in cui l'asse dei cilindri è perpendicolare al substrato.

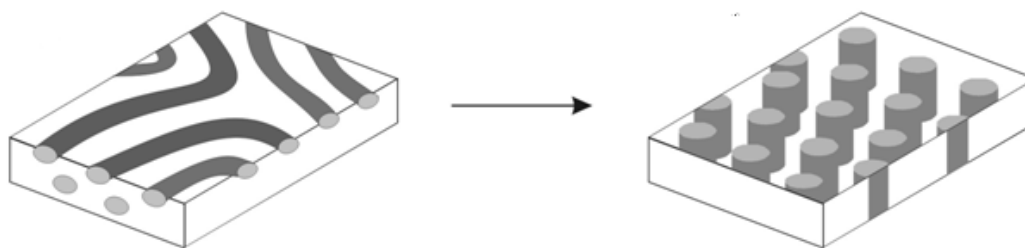


Fig. 1.28 Schema di un film di copolimero a blocchi non orientato e di un film con l'asse dei cilindri perpendicolari al substrato.

I film di PS-*b*-PMMA sono stati trattati termicamente per 24 ore a 180°C e poi esposti a acetone, n-esano, 1,2-dicloroetano e diclorometano e successivamente osservati al TEM [17]. Le immagini TEM ottenute nei diversi casi sono riportate di seguito.

In Fig. 1.29 è riportata l'immagine TEM di un film di PS-*b*-PMMA, con spessore di 65 nm, depositato per spin-coating da una soluzione al 2% wt ricotto a 180°C per 24h ed esposto ad Acetone.

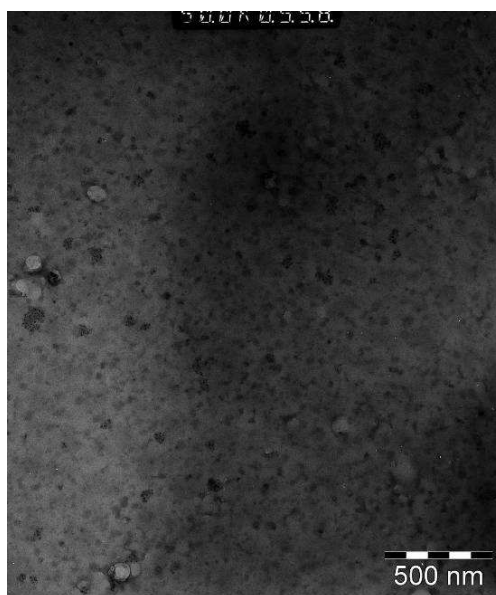


Fig. 1.29 Immagine TEM di un film di PS-*b*-PMMA ricotto a 180°C per 24h ed esposto ad Acetone.

In Fig. 1.30 è riportata l'immagine TEM di un film di PS-b-PMMA, con spessore di 65 nm, depositato per spin-coating da una soluzione al 2% wt ricotto a 180°C per 24h ed esposto a n-esano.

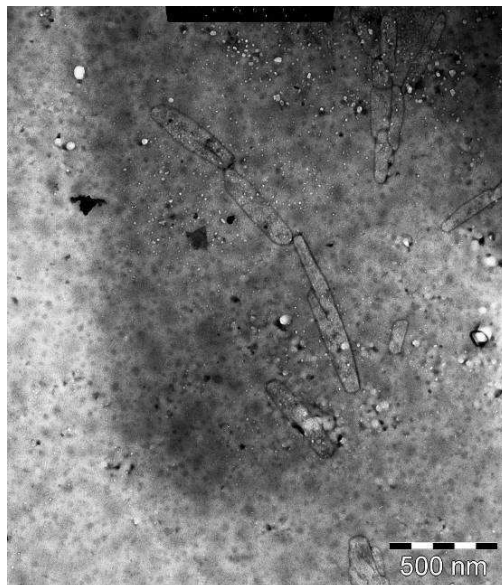


Fig. 1.30 Immagine TEM di un film di PS-b-PMMA ricotto a 180°C per 24h ed esposto a n-esano.

Dall'analisi TEM effettuata risulta evidente che la ricottura dei film di PS-b-PMMA a 180°C e la successiva esposizione all'acetone e al n-esano non ha avuto l'effetto desiderato di orientare i cilindri di PS nella matrice di PMMA.

Migliori risultati si sono ottenuti con il trattamento dei film con dicloroetano e diclorometano. In Fig. 1.31 è riportata l'immagine TEM di un film di PS-b-PMMA, con spessore di 65 nm, depositato per spin-coating da una soluzione al 2% wt ricotto a 180°C per 24h ed esposto a 1,2-dicloroetano, in cui si osserva una parziale orientazione dei domini di PS.

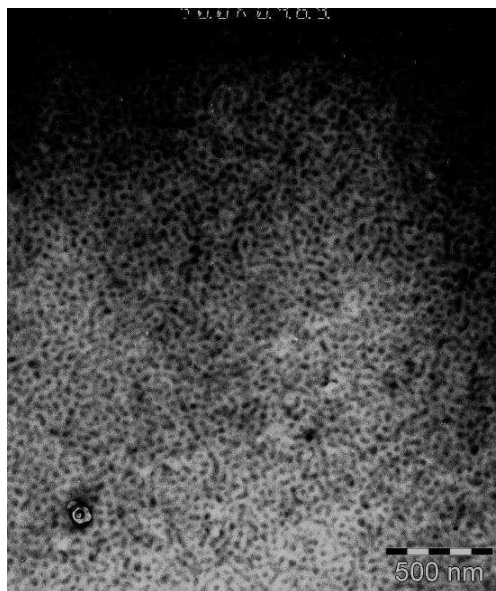


Fig. 1.31 Immagine TEM di un film di PS-b-PMMA ricotto a 180°C per 24h ed esposto a 1,2-dicloroetano.

Infine in Fig. 1.32 è riportata l'immagine TEM di un film di PS-b-PMMA, con spessore di 65 nm, depositato per spin-coating da una soluzione al 2% wt ricotto a 180°C per 24h ed esposto a diclorometano. Si osserva un alto grado di orientazione dei cilindri di polistirene su larga area.

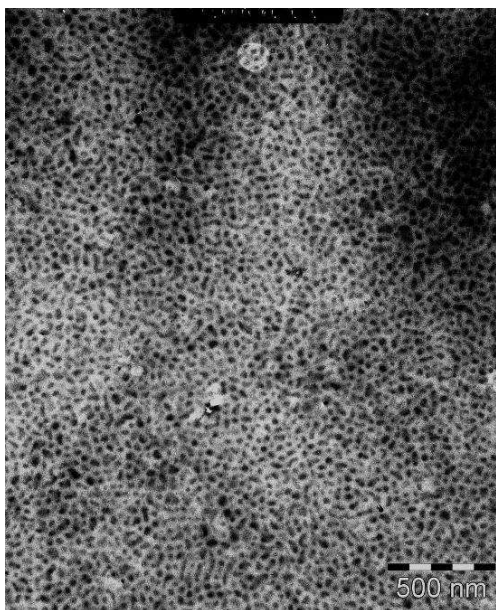


Fig. 1.32 Immagine TEM di un film di PS-b-PMMA ricotto a 180°C per 24h ed esposto a diclorometano.

Dalla caratterizzazione TEM dei film ottenuti si ricava che il miglior solvente risulta il diclorometano, come si evince dalle immagini TEM riportate.

Si è proceduto, quindi, all'esposizione dei film di copolimero ai vapori di diclorometano senza effettuare il trattamento termico e si è osservato che ottimi risultati si ottengono con un'esposizione di solo 20 minuti. Infatti anche per tempi più lunghi la morfologia dei film non cambia.

In Fig. 1.33 è riportata l'immagine TEM di un film di PS-b-PMMA, con spessore di 65 nm, depositato per spin-coating da una soluzione al 2% wt prima (Fig. 1.33a) e dopo l'esposizione a diclorometano per 20 minuti (Fig. 1.33b).

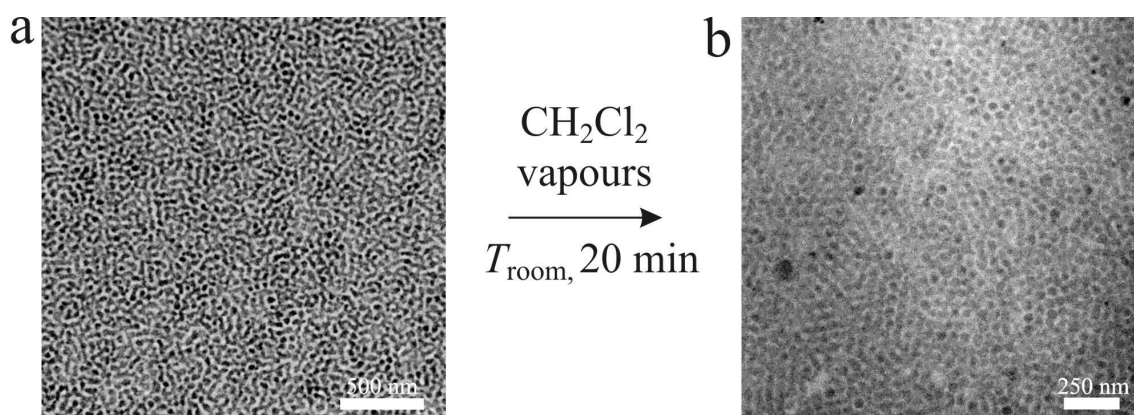


Fig. 1.33 Immagine TEM di un film di PS-b-PMMA prima e dopo esposizione a diclorometano.

L'affinità del diclorometano al copolimero a blocchi PS e PMMA può essere valutata usando la formula:

$$\chi = 0.34 + \frac{V_s (\delta_p - \delta_s)^2}{RT}$$

con χ il parametro di interazione polimero-solvente, 0.34 il contributo entropico di natura non combinatoriale per l'energia libera di miscelazione, considerato costante, V_s il volume molare del solvente, R la costante universale dei gas, T la temperatura e δ il parametro di solubilità, i pedici S e P indicano il "solvente" e il "polimero" rispettivamente. Per il CH_2Cl_2 $V_s = 63.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ e $\delta_s = 20.3 \text{ (J cm}^{-3})^{0.5}$ mentre per il PS e il PMMA δ_p è 18.6 e 22.69 $\text{(J cm}^{-3})^{0.5}$, rispettivamente. Quindi, a temperature

ambiente, il parametro d'interazione con il diclorometano, il solvente che ha dato i migliori risultati per la realizzazione dei film, è 0.49 per il PMMA e 0.41 per il PS.

Questo indica che il diclorometano è il miglior solvente per il PMMA e un buon solvente per il PS.

4.2 Preparazione dei film di PS-b-PMMA con NT-AuNPs

In seguito ai risultati ottenuti si è passati, quindi, alla preparazione dei film di nanocompositi ibridi. I film di copolimero a blocchi caricati con le nano particelle sono stati ottenuti depositando per *spin-coating*, a velocità di 4000 rpm per 30', su substrati di vetro una soluzione di toluene al 2 wt% di PS-b-PMMA e 0.1 wt % di NT-AuNPs.

I film così ottenuti, con spessore di 65 nm, sono stati esposti successivamente a vapori di diclorometano per 20 minuti a temperatura ambiente per indurre un alto grado di orientazione dei cilindri di polistirene su larga area.

In Fig. 1.34 è riportata l'immagine TEM di un film di PS-b-PMMA caricato con le NT-AuNPs, ottenuta senza il processo di *staining* con tetrossido di rutenio (RuO_4). Infatti le nano particelle d'oro, per affinità chimica, sono confinate solo nel polistirene e ciò consente di ottenere, nell'immagine TEM, un elevato contrasto tra il nero dei cilindri di PS, che contengono le NT-AuNPs, orientati perpendicolarmente, e il colore chiaro della matrice di PMMA. La media dello spazio tra i domini è di circa 60-65 nm, mentre il loro spessore è nell'intervallo 30-35 nm.

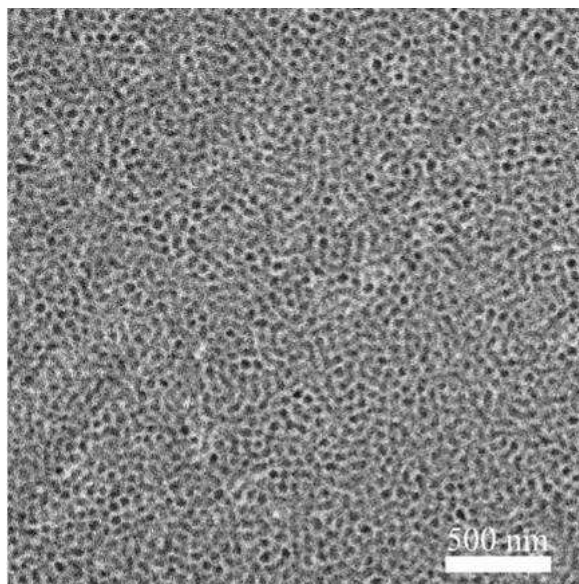


Fig. 1.34 Immagine TEM di un film di PS-b-PMMA con NT-AuNPs ed esposto a diclorometano.

L'immagine TEM è la chiara evidenza che le nanoparticelle d'oro sono selettivamente confinate nei cilindri di PS. In Fig. 1.35 è mostrata una rappresentazione schematica dell'inclusione delle NT-AuNPs nel solo polistirene [18][19][20].

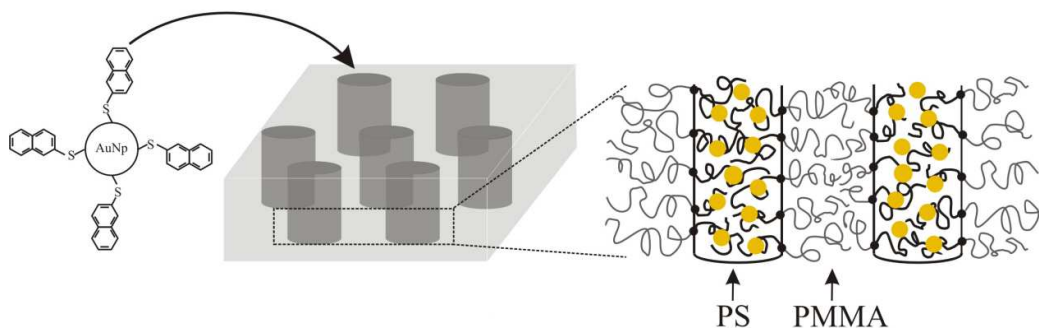


Fig. 1.35 Immagine TEM di un film di PS-b-PMMA con NT-AuNPs ed esposto a diclorometano.

4.3 Deposizione degli elettrodi

Gli elettrodi sono stati depositati, mediante maschere metalliche, utilizzando uno sputter a bassa potenza della EMITECK K975X (Fig. 1.36), con un sistema ad alto vuoto con una pressione in camera di circa 1×10^{-5} Torr.



Fig. 1.36 Sputter EMITECH K975X

Il dispositivo finale è stato realizzato attraverso il seguente processo. Il primo step è la deposizione, su substrato di vetro, degli elettrodi d'oro (Au) inferiori con spessore di 25 nm. Successivamente si deposita, mediante spin coater da una soluzione di toluene, 2 wt % BCP e 0.1 wt % Nt-AuNPs, il film attivo dello spessore di 65 nm; il solvente viene fatto evaporare a temperatura ambiente e poi il film è esposto a vapori di diclorometano per 20 min al fine di orientare i cilindri di PS contenenti le Nt-AuNPs perpendicolarmente al substrato, come dimostrato precedentemente. Infine, il dispositivo è completato con la deposizione degli elettrodi d'oro superiori, dello spessore di 25 nm, orientati perpendicolarmente rispetto a quelli inferiori. Il dispositivo finale ha una struttura semplice con il film attivo a sandwiched tra gli elettrodi d'oro, come mostrato in Fig. 1.37 dove è riportata una rappresentazione schematica del dispositivo di memoria.

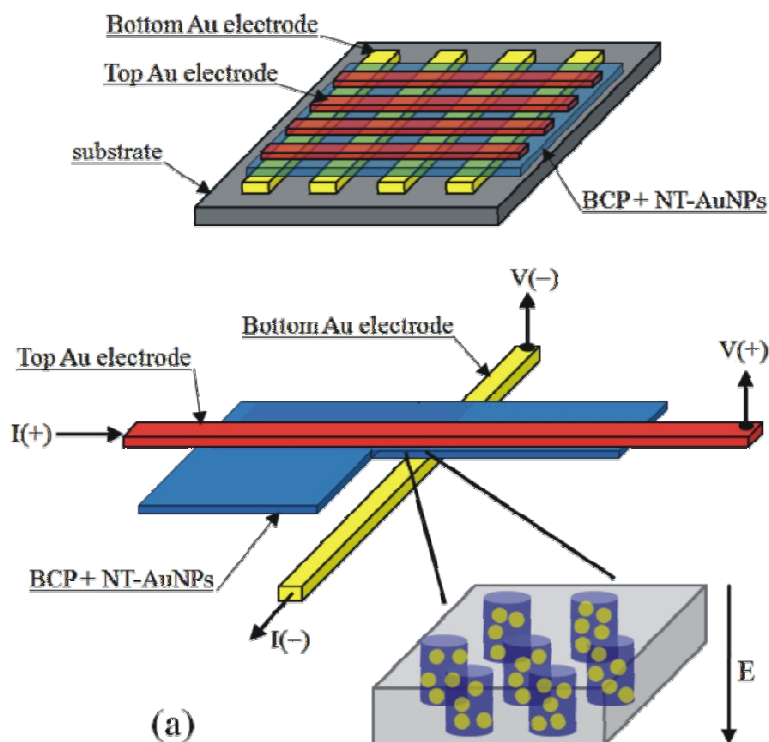


Fig. 1.37 Rappresentazione schematica del dispositivo di memoria.

Gli elettrodi inferiori e superiori hanno una dimensione di 0.2 o 1 mm, in modo tale che l'area del dispositivo finale è rispettivamente di $0.2 \times 0.2 \text{ mm}^2$ o 1 mm^2 . In Fig. 1.38 sono mostrate le foto dei dispositivi realizzati con le due differenti aree attive.

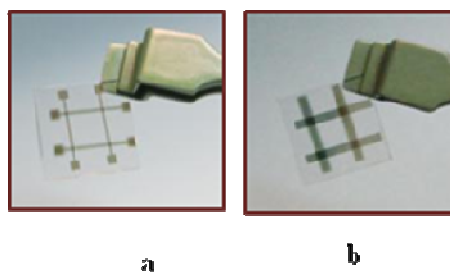


Fig. 1.38 Foto dei dispositivi realizzati a) area $0.2 \times 0.2 \text{ mm}^2$, b) area 1 mm^2

CAPITOLO 5

Caratterizzazione elettrica

La caratterizzazione elettrica dei dispositivi di memoria a due elettrodi è stata fatta in atmosfera controllata (Glove box) utilizzando un Semiconductor Device Analyzer Agilent B1500A, dopo che i campioni da testare sono stati contattati con una probe station Karl Suss EP4. Gli elettrodi superiori sono considerati come tensione di riferimento in tutte le misure riportate.

In Fig. 1.39 è riportata una foto della probe station utilizzata per la caratterizzazione, presente in Glove box.



Fig. 1.39 Probe station Karl Suss EP4.

5.1 Caratteristiche I-V dispositivi di memoria

In Fig. 1.40 è riportata la caratteristica Corrente-Tensione di un dispositivo di memoria a due elettrodi Au/BCP NT $\tilde{\text{A}}$ uNPs/Au, area attiva 1mm².

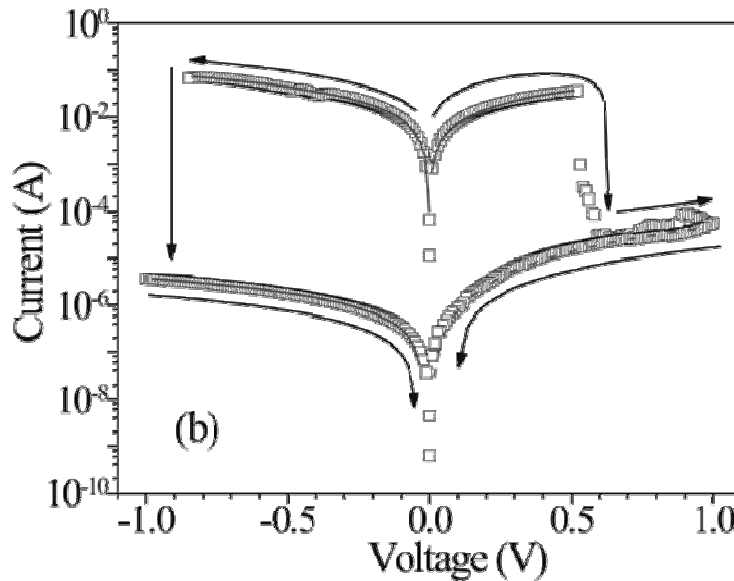


Fig. 1.40 Caratteristica IV di un dispositivo (area 1mm^2) di Au/BCP NT/AuNPs/Au. Le frecce indicano la direzione di scansione.

Dall'analisi della caratteristica I-V si osserva che inizialmente il dispositivo si trova in uno stato di alta conducibilità, con una conducibilità più alta di $5 \times 10^{-3} \text{ S/m}$, con il passaggio a uno stato di bassa conducibilità, con una conducibilità più bassa di $1 \times 10^{-6} \text{ S/m}$, dopo l'applicazione di un campo elettrico di soglia. Il dispositivo ritorna allo stato di alta conducibilità con l'applicazione di opportune tensioni sia positive che negative. Il rapporto tra la corrente nei due stati è maggiore di 104.

Questa transizione tra i due stati di conduzione è stata ragionevolmente attribuita all'attivazione di un trasferimento di carica, ad opera del campo elettrico, tra il 2-NT che le passiva e le nanoparticelle di Au come riportato in letteratura [4].

La caratteristica I-V del dispositivo è stata analizzata in termini di legge di Potenza. Nello stato di alta conducibilità del dispositivo si ha, sia per tensioni negative che positive, un comportamento della caratteristica Corrente-Tensione lineare, di tipo Ohmico, come si evince dalla Fig. 1.40. Invece nello stato di bassa conducibilità, a tensioni positive, la caratteristica I-V segue una relazione quasi quadratica, $I \propto V^{1.8}$, mentre, a tensioni negative, si osserva nuovamente un comportamento ohmico della Corrente-Tensione.

Questo comportamento non simmetrico dei dispositivi, nello stato di bassa conducibilità, può essere attribuito alla polarizzazione delle NT-AuNPs dovuto al trasferimento di carica indotto dal campo elettrico applicato [4].

Inoltre, diversamente dal Ref. 4, quando avviene il trasferimento di carica, una conducibilità più bassa è mostrata dal film di copolimero BCP: la carica accumulata sulle AuNPs, e sul naftalentiolo riduce drasticamente la conducibilità di tutto il film attivo.

Il comportamento differente, riscontrato nei dispositivi realizzati, può essere attribuito sia alla presenza di elettrodi d'oro, invece che di alluminio, sia alla struttura ordinata del copolimero a blocchi caricato con le nanoparticelle [4]. Gli elettrodi d'oro certamente aumentano il livello d'iniezione di carica all'interfaccia film attivo/elettrodo Au, e ciò conferma il comportamento lineare della caratteristica I-V nello stato di alta tensione compatibilmente con la presenza di veri e propri fili conduttivi nel copolimero BCP dopo l'organizzazione dei cilindri di PS contenenti le nano particelle d'oro.

Dopo il trasferimento di carica, che avviene a tensioni positive, nello stato di bassa conducibilità si osserva una relazione quasi quadratica della caratteristica I-V tipica di un regime di carica spaziale (space charge) ottenuto dopo la polarizzazione delle nano particelle d'oro.

A tensioni negative e, dopo il trasferimento di carica avvenuto nello stato di bassa conducibilità, si osserva ancora un comportamento ohmico della caratteristica Corrente-Tensione.

Per confrontare le performance dei dispositivi con film attivo a base di copolimero caricato con i risultati riportati in letteratura ([4][5]) sono stati realizzati, con la stessa procedura descritta nel capitolo 4, dei dispositivi con elettrodi superiori ed inferiori di Al.

In Fig. 1.41 è riportata la caratteristica Corrente-Tensione di un dispositivo Al/BCP NT-AuNPs/Al con area attiva di 1 mm².

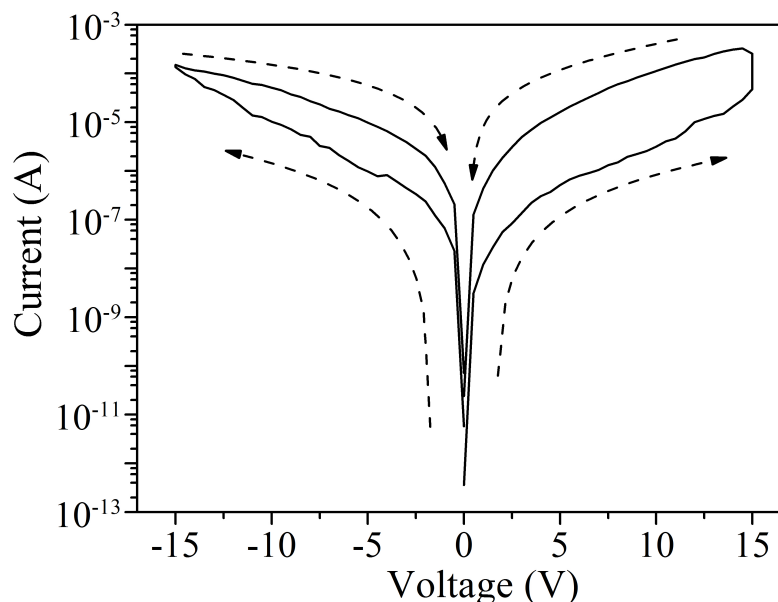


Fig. 1.41 Caratteristica IV di un dispositivo (area attiva 1mm^2) Al/BCP NT-AuNPs/Al. Le frecce indicano la direzione di scansione.

L'analisi della caratteristica I-V dei dispositivi con elettrodi di Al mostra un comportamento bistabile, come nel caso dei dispositivi con elettrodi di Au, ma inizialmente il dispositivo si trova in uno stato di bassa conducibilità, si osserva un'isteresi meno pronunciata tra lo stato di bassa e alta conducibilità e un aumento netto del valore della tensione di switch tra i due stati conduttivi, rispetto al caso precedente.

Dalle caratterizzazioni effettuate sui dispositivi di memoria a due elettrodi, inoltre, si è osservata l'esistenza di una concentrazione di soglia delle NT-AuNPs per avere il comportamento bistabile.

A basse concentrazioni, infatti, si osserva un effetto WORM con uno switch permanente allo stato di bassa conducibilità. Solo con concentrazioni vicine a quella critica si ha la percolazione tra le nanoparticelle, confinate nei cilindri di PS, e lo stato di alta conducibilità passa a quello di bassa conducibilità quando si ha il regime di carica spaziale tra di esse. Nei dispositivi realizzati la concentrazione operativa delle nano particelle è del 17% circa rispetto al solo blocco di polistirene.

5.2 Caratterizzazione dispositivi planari

Sono stati realizzati anche dispositivi in configurazione planare al fine di verificare il comportamento elettrico del materiale attivo in tale configurazione.

I dispositivi sono stati realizzati depositando su substrati di vetro, mediante maschere metalliche, elettrodi d'oro e successivamente su di essi è stato depositato, per spin-coating, il film attivo di BCP NT-AuNPs e poi orientato per esposizione al diclorometano.

In Fig. 1.42 è riportata una rappresentazione schematica del dispositivo in configurazione planare, mentre in Fig. 1.43 sono mostrate le foto di alcuni dispositivi realizzati.

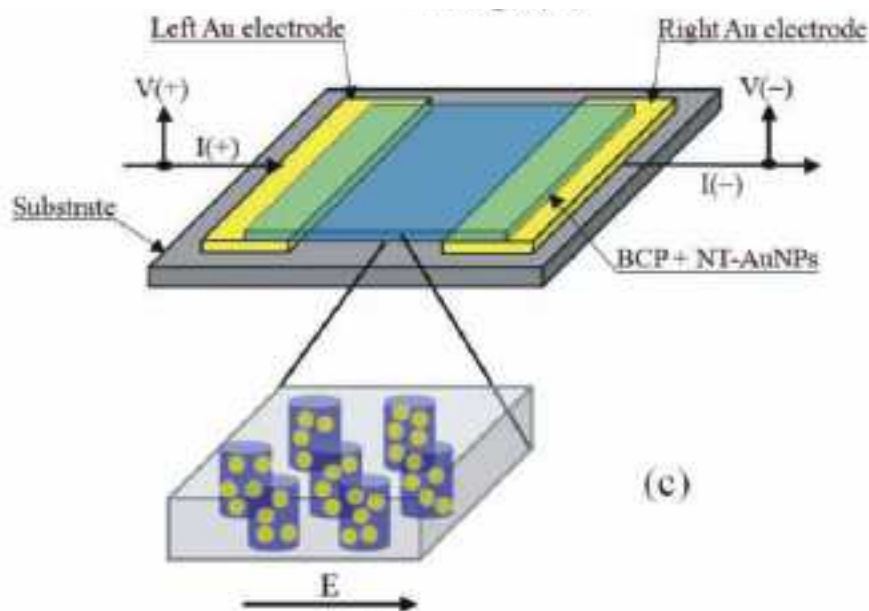


Fig. 1.42 Rappresentazione schematica del dispositivo in configurazione planare.

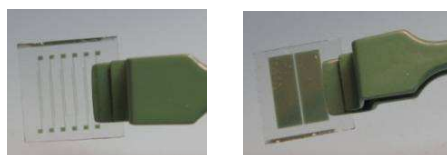


Fig. 1.43 Foto dei dispositivi planari realizzati.

Le misure effettuate sui dispositivi in configurazione planare mostrano l'assenza di switch elettrici e rilevano un'elevata resistenza, $>100\text{M}\Omega$. Il risultato ottenuto è una conferma che, la presenza di una nanostruttura di cilindri ordinati con nanoparticelle di oro selettivamente segregate nei cilindri di PS conferisce, al film attivo una bassa resistenza parallelamente ai cilindri e invece una resistenza molto elevata perpendicolarmente ad essi.

5.3 Conclusioni

Nel corso dell'attività di ricerca svolta è stata dimostrata la possibilità di realizzare dispositivi e circuiti di memoria integrati con processi low-cost per applicazioni in microelettronica, usando come film attivo un nanocomposito a base di copolimeri a blocchi. L'auto-assemblaggio del copolimero a blocchi, PS-b-PMMA, in una nanostruttura di cilindri ordinati con nanoparticelle di oro selettivamente segregate nei cilindri di PS nella matrice di PMMA consente la realizzazione di dispositivi di memoria, ad alta densità di celle, eliminando numerosi e costosi step fotolitografici, dal momento che è lo stesso materiali attivo a garantire il suo patternig. La distribuzione delle particelle "guest" all'interno dei cilindri è guidata dall'auto organizzazione della matrice che le ospita e offre numerose possibili applicazioni che dipendono dalle proprietà specifiche delle nano particelle utilizzate.

L'utilizzo dei copolimeri a blocchi presenta molti vantaggi sia in termini di riduzione del consumo di materiali sia in termini della tensione operativa da applicare per la presenza di effetti di bistabilità. Infatti, la caratterizzazione elettrica eseguita sui dispositivi di memoria a due elettrodi realizzati ha dimostrato che, la presenza di veri e propri fili conduttivi nel copolimero BCP dopo l'organizzazione dei cilindri di PS contenenti le nano particelle d'oro, gioca un ruolo fondamentale nel meccanismo di trasporto di carica poiché facilita la percolazione tra le NT-AuNPs e la formazione di cammini conduttivi direzionali dovuti al contatto tra le nano particelle.

I buoni risultati ottenuti, sia dal punto di vista della realizzazione dei dispositivi, che in termini di caratterizzazione elettroniche aprono la strada alla realizzazione di nuovi dispositivi, in numerosi campi della microelettronica, che prevedono il patterning dello strato attivo, nonché l'utilizzo di differenti nanoparticelle funzionalizzate (ossidi, superconduttori, etc..) con differenti proprietà.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Thomas Mikolajick, *The Future of Nonvolatile Memories*.
- [2] Y. Segui, Bui Ai, H. Carchano, *Switching in polystyrene films: Transition from on to off state*, J. Appl. Phys. (1976), Vol.47, No.1, Pg.140;
- [3] J. Ouyang, C. Chu, C. R. Szmanda, L. Ma, Y. Yang, *Programmable polymer thin film and non-volatile memory device*, Nature Materials (2004), Vol.3, Pg. 918;
- [4] J. Ouyang, C. Chu, D. Steves, Y. Yang, *Electric-field-induced charge transfer between gold nanoparticle and capping 2-naphthalenethiol and organic memory cells*, Appl. Phys.Lett. (2005), Vol.86, No.12, Pg.123507;
- [5] Y. Yang, J. Ouyang, L. Ma, R. J. Tseng, C. Chu, *Electrical Switching and Bistability in Organic/Polymeric Thin Films and Memory Devices*, Adv. Funct. Mater. (2006), Vol.16, Pg 1001;
- [6] H.K. Henisch, W.R. Smith, *Switching in organic polymer films*, Appl. Phys.Lett. (1974), Vol.24, No.12, Pg.589.
- [7] G. H. Fredrickson, F. S. Bates, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1990, 41, 525. L. Leibler, *Macromolecules* 1980, 13, 1602.
- [8] C. Park, J. Yoon, E. L. Thomas, *Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns* Polymer 2003, 44, 6725
- [9] P. Mansky, P. M. Chaikin, E. L. Thomas, *Monolayer films of diblock copolymer microdomains for nanolithographic applications*. J. Mater. Sci. 1995, 30, 1987. M. Park, C. K. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, D. H. Adamson, *Block copolymer lithography: periodic arrays of 1011 holes in 1 square centimeter*. Science 1997, 276, 1401
- [10] M. Lazzari, M. A. Lopez Quintela, *Block copolymer as a tool for nanomaterial fabrication*. Adv. Mater. 2003, 15, 1583.
- [11] M. Lazzari, C. De Rosa, *Method for alignment and large area-scale ordering of block copolymer morphology*. In "Block Copolymers in Nanoscience", M. Lazzari, G. Liu, S. Lecommandoux Eds., 2006 Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. Weinheim.
- [12] De Rosa, C.; Park, C.; Thomas, E. L.; Lotz, B.; *Microdomain patterns via directional eutectic solidification and epitaxy*, Nature 2000, 405, 433.

- [13] Thomas, E. L.; De Rosa, C.; Park, C.; Fasolka, M.; Lotz, B.; Mayes, A. M.; Yoon, J.; *Large area orientation of block copolymer microdomains in thin films*, US Patent No. 6,893,705 2005.
- [14] Coates, G. W.; Hustad, P. D.; Reinartz, S. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 2002, 41, 2236.
- [15] M. Bockstaller, R. A. Mickiewicz, E. L. Thomas, *Block copolymer nanocomposites: Perspective for tailored functional materials*. *Adv. Mater.* 2005, 17, 1331.
- [16] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, 801.
- [17] *Properties of Polymers* (Ed: D. W. van Krevelen), Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [18] Y. Lin, A. Boeker, J. He, K. Sill, H. Xiang, C. Abetz, X. Li, J. Wang, T. Emrick, S. Long, Q. Wang, A. C. Balazs, T. P. Russell, *Nature* 2005, 434, 55.
- [19] A. C. Balazs, T. Emrick, T. P. Russell, *Science* 2006, 314, 1107.
- [20] Q. Li, J. He, E. Glogowski, X. Li, J. Wang, T. Emrick, T. P. Russell, *Adv. Mater.* 2008, 20, 1462.